

Zeitschrift für angewandte Physik einschließlich Nukleonik

EUNTER BAND

NOVEMBER 1957

HEFT 11

Zur Abhängigkeit des Paarbildungsquerschnitts von der Kernladungszahl*

Von WOLFGANG SCHIKARSKI

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1957)

A. Grundlagen

Seit Entdeckung der Röntgenstrahlen ist die Absorption kurzwelliger Strahlen in Materie wiederholt experimentell bestimmt worden [1]. Die vorliegenden Untersuchungen behandeln die Absorption von Röntgenstrahlen (γ -Strahlen) aus einer Elektronenschleuder (Betatron) von maximal 31 MeV Energie. Da diese γ -Strahlen durch Abbremsung von Elektronen erzeugt werden, haben sie ein kontinuierliches Energiespektrum.

1. Mögliche Absorptionsprozesse

Wenn γ -Strahlen einer Energie von mehreren MeV auf Materie treffen, lösen sie folgende Prozesse aus: Photoeffekt, Compton-Effekt, Paarbildung und Kernprozesse. Die klassische (kohärente) Streuung ist demgegenüber zu vernachlässigen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieser Prozesse wird angegeben durch den entsprechenden Wirkungsquerschnitt σ_i je Atom. Die Summe der Wirkungsquerschnitte $\sum \sigma_i = \sigma_a$ wird Absorptionsquerschnitt genannt und ist, multipliziert mit der Anzahl N der Atome je cm^3 der absorbierenden Substanz, gleich dem Absorptionskoeffizienten λ :

$$N \cdot \sigma_a = \lambda. \quad (1)$$

Die Strahlung einer bestimmten Energie gehorcht dem Absorptionsgesetz

$$I(d) = I_0 e^{-\lambda d}. \quad (2)$$

abei ist I_0 die auffallende und I die nach Durchdringung der Dicke d des Absorbers noch vorhandene Strahlungsstromstärke.

$$e^{-\lambda d} = \frac{I}{I_0} = T$$

rd Transmissionsgrad genannt. Weil

$$\sigma_a = \frac{1}{N} \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (3)$$

, genügt zur Bestimmung von σ_a die Messung des Transmissionsgrades T . N und d sind durch die Wahl des Absorbers gegeben.

Der totale Absorptionsquerschnitt σ_a setzt sich additiv zusammen aus den Wirkungsquerschnitten für die Paarbildung (σ_p), für den Photoeffekt (σ_c), für den Photoeffekt (σ_{ph}) und für die Kernabsorption (σ_{KA}). In dem zur Messung benutzten Energiebereich überwiegen σ_p und σ_c . σ_{ph} und σ_{KA} sind nur mit

wenigen Prozent an der Absorption beteiligt. Ziel der Untersuchung ist es, σ_p zu bestimmen und mit der Theorie zu vergleichen. Dazu muß man vom gemessenen σ_a die drei übrigen Wirkungsquerschnitte abziehen. Von ihnen sind σ_c und σ_{ph} experimentell und theoretisch sehr genau bekannt. σ_{KA} ist weniger genau bekannt. Da er aber zu σ_a nur einen geringen Beitrag liefert, genügt die Genauigkeit, um eine Aussage über σ_p zu machen.

2. Die Absorption durch Paarbildung

Der Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung wächst nach der Theorie von BETHE und HEITLER [2] annähernd proportional dem Quadrat der Ordnungszahl. Die Proportionalität ist aus drei Gründen nicht streng:

a) wegen der Abschirmung des Kernfeldes durch die Hüllenelektronen,

b) wegen der Paarbildung im Felde der Hüllenelektronen,

c) wegen des Fehlers in der Bornschen Näherung. Zu a): Der Einfluß der Abschirmung ist von BETHE und HEITLER [2] genügend genau berechnet worden. Er vermindert den Paarbildungsquerschnitt im vorliegenden Energiebereich um etwa 1% (Lithium) bis 5% (Blei).

Zu b): Auch im Felde der Hüllenelektronen findet Paarbildung statt. Von LANDAU und RUMER [3] wurde deshalb der Faktor Z^2 durch $Z^2 + Z$ ersetzt. Später führten WHEELER und LAMB [4] statt Z^2 den Ausdruck $Z^2 + gZ = Z(Z + g)$ ein. g ist dabei der Paarbildungsquerschnitt am Elektron, dividiert durch den Paarbildungsquerschnitt an einem Kern der Ladungszahl $Z=1$. Für höhere Energien berechneten WHEELER und LAMB [4] den Wert $g \approx 1,0$. BORSELLINO [5] berechnete für das freie Elektron bei einer γ -Energie von 17,6 MeV den Wert $g = 0,68$. Aus Bremsstrahlungsexperimenten ermittelten LANZL und HANSON [6] $g = 0,75 \pm 0,05$. Messungen von WALKER [7] führten auf $g = 0,8 \pm 0,3$.

Zu c): In der Theorie von BETHE und HEITLER [2] wird die Bornsche Näherung verwendet, die die Gültigkeit der Bedingung $\frac{Z^2 e^2}{\hbar c \beta} = \frac{Z}{137 \cdot \beta} \ll 1$ fordert. Da für

Energien von mehreren MeV $\beta = \frac{v}{c} \approx 1$ ist, wird diese Bedingung für große Ordnungszahlen nicht mehr ausreichend erfüllt. Daher fanden verschiedene Autoren ([7] bis [13]) experimentell Abweichungen von der Theorie. Bei Energien von 88 MeV [8] und 280 MeV [9] wurden für Blei Abweichungen von etwa 10%, bei Energien von etwa 17 MeV [11, 12] von etwa 15%

* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden-Pfalz in Tübingen am 27. April 1957.

gefunden. Die Abweichungen wurden allgemein als proportional zu Z^4 ermittelt. DAVIES, BETHE und MAXIMON [14] fanden auch theoretisch für die Abweichung wegen des Fehlers der Bornschen Näherung eine Z^4 -Abhängigkeit.

Damit kann man unter Berücksichtigung dieser drei Effekte den Paarbildungsquerschnitt σ_p schreiben

$$\sigma_p \sim Z(Z+g)A(1-B(Z)). \quad (4)$$

Hierbei bedeutet A den Abschirmfaktor und $B(Z)$ die Z -abhängige Korrektur auf Grund des Fehlers der Bornschen Näherung.

B. Messungen

1. Meßmethode

Zur Messung der Strahlungsstromstärke wurde vor und hinter dem Absorber je eine runde Scheibe reinen Kupferblechs (Durchmesser 25 mm, Dicke 1 mm) derart angebracht, daß Strahlenachse und Scheibenmittelpunkt zusammenfielen (Abb. 1). Die γ -Strahlung erzeugt in diesen Kupferdetektoren durch die

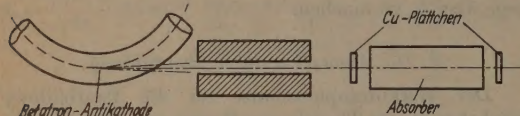


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

Reaktion $\text{Cu}^{63}(\gamma, n)\text{Cu}^{62}$ den Positronenstrahler Cu^{62} mit der Halbwertszeit $t_{1/2} = 10,0$ min. Die im Detektor erzeugte Aktivität ist ein Maß für die Strahlungsstromstärke.

Der γ -Strahl war durch einen Bleikollimator ausgeblendet, so daß sein Durchmesser am Ort der ersten Scheibe etwa 8 mm und der halbe Öffnungswinkel des Strahlenbündels etwa $0,3^\circ$ betrug. Bestrahlt wurde jeweils etwa eine Halbwertszeit des Cu^{62} lang, also etwa 10 min. Danach war bei der benutzten Strahlungsstromstärke genügend Aktivität vorhanden, um die erwünschte Meßgenauigkeit zu erreichen. Zugleich waren die anderen Aktivierungsprozesse ($\gamma, 2n$, usw.) wegen ihrer viel längeren Halbwertszeit noch nicht so stark angeregt, daß sie die Messung beeinflussten. Der Einfluß der störenden Reaktion $\text{Cu}^{63}(n, 2n)\text{Cu}^{62}$ lag unterhalb der Meßfehlergrenze, da das Verhältnis der Zahl der Neutronen je cm^2 und sec zu der Zahl der γ -Quanten je cm^2 und sec im Energiebereich über 10 MeV nach Messungen von PROWE [15] kleiner als $1:10^5$ war und die Wirkungsquerschnitte der beiden Kernprozesse von der gleichen Größenordnung sind. Im Anschluß an die Bestrahlung wurden die induzierten Aktivitäten der Kupferscheiben nacheinander je eine Halbwertszeit lang gemessen. Als Meßgerät diente eine Scintillationszähler-Anordnung mit einem Anthracen-Kristall und einem Photomultiplier (RCA 5819). Diese Anordnung erlaubte wegen der geringen Abklingzeit der Luminiszenz des Anthracens von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ sec und dem daraus folgenden hohen Auflösungsvermögen eine große Zählrate und brachte damit einen sehr geringen statistischen Fehler. Die beiden auf den gleichen Zeitpunkt bezogenen Zählraten geben dann direkt die Größe des Transmissionsgrades an.

Da der statistische Fehler bei Scintillationszähler-Anordnungen außer von der Scintillationsdauer des

Kristalls noch von statistischen Schwankungen des Verstärkungsgrades des Photomultipliers und anderer elektronischer Größen abhängt [16], wurde jeder Meßreihe der Fehler der Apparatur bestimmt, indem die Zählraten N_1 und N_2 nur einer Kupferscheibe für zwei aufeinanderfolgende Halbwertszeiten gemessen wurden. Die Abweichung des Quotienten dieser auf den gleichen Zeitpunkt bezogenen Zählraten von eins ergab dann den Fehler der Apparatur. Im Mittel wurde gefunden $\frac{N_1}{2N_2} = 1,000 \pm 0,002$. $\frac{N_1}{2N_2}$ wich also im Mittel nicht von eins ab. Das zeigt, daß die Messung durch andere Aktivierungsprozesse mit längeren Halbwertszeiten nicht verfälscht wurde. Der Transmissionsgrad für jeden Absorber wurde oft gemessen, daß der Meßfehler bis auf 0,2%, bei den leichteren Elementen durch häufigere Messung bis auf 0,1% heruntergedrückt wurde. (So ist z. B. die Angabe des Wertes für Be in Tabelle 1 der Mittelwert von 50 Messungen.) Für gleiche Zählgeometrie wurde stets gesorgt, indem die bei der Bestrahlung des Betatron zugewandte Oberfläche der Kupferscheibe auch stets dem Zählkristall dargeboten wurde.

Um genügend Aktivität zu erhalten, mußten 1 mm starke Kupferscheiben verwendet werden. Leermessungen ohne Absorber zeigten, daß bei dieser Dicke die erste Scheibe etwa 3% der γ -Strahlung absorbiert. Die in Tabelle 1 angegebenen reziproken Transmissionsgrade $1/T_0$ sind hierfür korrigiert.

2. Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Gemessene reziproke Transmissionsgrade

Element	Ordnungszahl Z	Absorberdicke d [mm]	Reziproker Transmissionsgrad $1/T_0$	Statistischer Fehler [%]
Pb	82	11,12	$1,9931 \pm 0,0059$	0,296
Sn	50	10,01	$1,3618 \pm 0,0025$	0,184
Cu	29	14,42	$1,5003 \pm 0,0018$	0,120
Al	13	79,65	$1,5317 \pm 0,0024$	0,157
Be	4	76,81	$1,1768 \pm 0,0012$	0,102
Li	3	288,6	$1,1911 \pm 0,0015$	0,125

Die Absorberdicken wurden mit Mikrometerschrauben gemessen, deren Eichung durch Endmaßstäbe erfolgt war. Lithium sich an der Luft schnell mit einer Oxydhaut überzogen wurde es nach dem Abdrehen auf einer Drehbank sofort in ein luftdichtes Rohr gebracht, dessen beide Enden mit Kupferfolien von 50 μ Dicke verschlossen waren. Bei der oben erwähnten Bestimmung der Eigenabsorption der Kupferscheiben war im Falle von Lithium dieses Rohr bei der Leermessung zwischen den Kupferscheiben angebracht. Dadurch wurde die Eigenabsorption der das Rohr verschließenden Folien berücksichtigt.

Die vier schwereren Elemente lagen mit Reinheitsgraden von 99,9 bis 99,99% vor. Lithium und Beryllium enthielt nach Angaben der Herstellerfirma Verunreinigungen bis 0,5%. Diese wurden durch entsprechende Korrekturen der Ordnungszahl und Dichte bei der Berechnung der theoretischen Wirkungsquerschnitte berücksichtigt. Im Falle von Beryllium ergab aber eine nachträglich angestellte Röntgenfluoreszenzanalyse eine fünfmal größere Verunreinigung durch Eisen als die Herstelleranalyse angab, so daß diese modifiziert werden mußte. Es erschien danach möglich, daß auch die Angaben über die übrigen Verunreinigungen mit einem Fehler behaftet waren. Für Beryllium mußte daher eine geringere Genauigkeit beim Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretischen hingenommen werden.

3. Korrektur

Der Wert des gemessenen Transmissionsgrades T_0 bedarf einer Korrektur. Bei der Ableitung der unter anderem von MEITNER und HUFFELD [17] experi-

Tabelle 2. Korrektur und experimentelle Absorptionskoeffizienten

Element	Absorberdicke d [mm]	Transmissionsgrad T_0	Korrektur k	Transmissionsgrad T_{exp} (mit Korrektur)	$\lambda_{\text{exp}}(d)$ [cm ⁻¹] (mit Korrektur)
Pb	11,12	0,5017	0,0056	0,4961	0,6303 \pm 0,0028
Sn	10,01	0,7344	0,0057	0,7287	0,3162 \pm 0,0010
Cu	14,42	0,6665	0,0101	0,6564	0,2919 \pm 0,0010
Al	79,65	0,6529	0,0179	0,6350	0,0570 \pm 0,0003
Be	76,81	0,8498	0,0141	0,8357	0,02336 \pm 0,00014
Li	288,6	0,8396	0,0073	0,8323	0,00636 \pm 0,00004

mentell bestätigten Formel von KLEIN und NISHINA [18] für den Wirkungsquerschnitt des Compton-Effektes wird nämlich ein Quant, das einen Compton-Effekt erleidet, als „total absorbiert“ angesehen. Das ist hier aber nicht erfüllt, weil ein Teil der gestreuten Compton-Quanten in den hinteren Detektor (Kupferscheibe) reicht. Da dieser Teil berechnet werden kann, ist eine Korrektur hierfür möglich zur Berechnung siehe Anhang). In einem Falle wurde mit zwei verschiedenen Absorberdicken gemessen. Die beiden Korrekturen führten zum gleichen Endergebnis, so daß die Berechnung der Korrektur dadurch gestützt ist. Tabelle 2 gibt die Größe der Korrektur für die einzelnen Elemente und die für die Dicke d gültigen experimentellen Absorptionskoeffizienten $\lambda_{\text{exp}}(d)$. Diese sind dickenabhängig, weil die verwendete γ -Strahlung nicht monochromatisch war.

Wegen des geringen Anteils des Compton-Effektes an der Absorption bei großen Ordnungszahlen ist dort die Korrektur entsprechend klein. Mit abnehmender Ordnungszahl Z vergrößert sich somit k . Bei kleinen Ordnungszahlen ist der Abstand der beiden Detektoren jedoch größer, so daß hier die Korrektur wieder zunimmt.

C. Vergleich mit der Theorie

1. Schwere Elemente (große Ordnungszahlen)

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde als β -Strahlung das kontinuierliche Bremsspektrum eines Betatrons verwendet. Um den theoretischen und experimentellen Wirkungsquerschnitt vergleichen zu können, mußte der mittlere theoretische Transmissionsgrad $\bar{T}_{\text{th}} = e^{-\lambda_{\text{th}} d}$ für die betreffende Absorberdicke d berechnet werden. Das erforderte die Kenntnis des Betatronspektrums $P(E)$ und der Nachweiswahrscheinlichkeit im Kupferdetektor $W(E)$. $P(E)$ wurde aus Messungen von ULMER und ZIEGLER [19] gewonnen. $W(E)$ ist bis auf einen konstanten Faktor der Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\text{Cu}^{63}(\gamma, n)\text{Cu}^{62}$, der von mehreren Autoren ([20] bis [24]) experimentell bestimmt wurde. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse wird bei KROHN und SHRAER [20] gegeben. Die Schwellenenergie der Reaktion liegt bei 10,6 MeV. Der Wirkungsquerschnitt erreicht

bei 17,5 MeV sein Maximum und hat eine Halbwertsbreite von etwa 7 MeV. Er läßt sich durch eine Gaußfunktion annähernd darstellen (siehe Anhang). $P(E)$ und $W(E)$ legen den wirksamen Energiebereich fest.

Der mittlere theoretische Transmissionsgrad ist dann

$$\bar{T}_{\text{th}} = e^{-\lambda_{\text{th}} d} = \frac{1}{\int P W dE} \int e^{-\lambda_{\text{th}}(E) d} P(E) W(E) dE. \quad (5)$$

Dabei ist λ_{th} die Summe aus den beteiligten Absorptionskoeffizienten, die sich mit $\lambda_i = N \sigma_i$ aus den errechneten bzw. der Literatur entnommenen Wirkungsquerschnitten ergeben (siehe unten):

σ_c = Wirkungsquerschnitt für den Compton-Effekt,

σ_{pk} = Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung am Kern,

σ_{pe} = Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung im Felde der Hüllenelektronen,

σ_{KA} = Wirkungsquerschnitt für die Kernabsorption,

σ_{Ph} = Wirkungsquerschnitt für den Photoelektrischen Effekt.

Tabelle 3. Vergleich der experimentellen und theoretischen Wirkungsquerschnitte für die schweren Elemente

1	Element	Pb	Sn	Cu
2	Z	82	50	29
3	d [mm]	11,12	10,01	14,42
4	λ_{exp} [cm ⁻¹]	0,6303	0,3162	0,2919
5	$N \cdot 10^{23}$	0,3297	0,3694	0,8451
6	σ_{exp} [10 ⁻²⁴ cm ²]	19,12 \pm 0,09	8,56 \pm 0,03	3,45 \pm 0,01
7	σ_{th} [10 ⁻²⁴ cm ²]	21,822 \pm 0,100	9,042 \pm 0,100	3,486 \pm 0,030
8	E_s [mc ²]	32,90	33,20	33,28
9	$\sigma_{\text{pk th}}$ [10 ⁻²⁴ cm ²]	18,180	6,881	2,341
10	$\sigma_{\text{pe th}}$ [10 ⁻²⁴ cm ²]	0,133	0,083	0,048
11	σ_c [10 ⁻²⁴ cm ²]	2,835	1,710	0,995
12	σ_{KA} [10 ⁻²⁴ cm ²]	0,50 \pm 0,10	0,35 \pm 0,10	0,10 \pm 0,03
13	σ_{Ph} [10 ⁻²⁴ cm ²]	0,174	0,018	0,002
14	$\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{pk th}} = \sigma_{\text{pk exp}}$	15,48 \pm 0,20	6,40 \pm 0,13	2,30 \pm 0,04
15	$\sigma_{\text{pk th}} - \sigma_{\text{pk exp}}$	0,149 \pm 0,015	0,07 \pm 0,02	0,02 \pm 0,02

Die Wirkungsquerschnitte wurden für den interessierenden Energiebereich bestimmt: σ_c wurde nach der Formel von KLEIN und NISHINA [18], σ_{pk} und σ_{pe} nach den Formeln von BETHE und HEITLER [2] unter Berücksichtigung der Abschirmung berechnet, wobei $g = g_0 = 0,6$ gesetzt wurde. σ_{KA} ergab sich nach MONTALBETTI, KATZ und GOLDBERG [25] sowie anderen Autoren ([20] bis [24]). Leider lagen genauere Messungen der Kernabsorption für Sn nicht vor, so daß man auf eine Extrapolation nach Werten von WALKER, MCDANIEL und STEARNS [26] angewiesen war. Dadurch wurden die Fehlergrenzen für Sn jedoch nur wenig vergrößert. σ_{Ph} wurde nach HALL [27] berechnet.

Durch numerische Integration ergab sich aus Gl. (5) der mittlere theoretische Transmissionsgrad \bar{T}_{th} . Aus \bar{T}_{th} folgte mit Gl. (3) σ_{th} (Tabelle 3, Zeile 7) und aus T_{exp} entsprechend σ_{exp} (Tabelle 3, Zeile 6).

Setzt man in $\bar{T}_{\text{th}}(E) = e^{-\lambda_{\text{th}}(E) d}$ den aus Gl. (5) gewonnenen Wert \bar{T}_{th} ein, so erhält man mit $\bar{T}_{\text{th}}(E_s) = e^{-\lambda_{\text{th}}(E_s) d}$ die mittlere Energie E_s . Tabelle 3 zeigt, wie σ_{th} sich bei dieser Energie in die verschiedenen Einzelanteile σ_i aufgliedert (Zeile 9 bis 13).

Die Differenz der totalen Absorptionsquerschnitte ist $\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{th}} < 0$. Da in beiden Wirkungsquerschnitten

die gleichen σ_{pe} , σ_c , σ_{KA} und σ_{ph} enthalten sind, ist $\sigma_{exp} - \sigma_{th} = \sigma_{pk exp} - \sigma_{pk th}$. Hieraus ergibt sich der in Zeile 14 der Tabelle 3 angegebene experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung am Kern $\sigma_{pk exp}$. In Zeile 15 ist seine relative Abweichung vom theoretischen Wert aus der Bornschen Näherung $\sigma_{pk th}$ angegeben.

In Zeile 15 der Tabelle 3 angegebene relative Abweichung ist in Abb. 2 über der Ordnungszahl Z aufgetragen. Es ergibt sich eine Parabel der Form

$$B(Z) = b \left(\frac{Z}{137} \right)^2 \quad \text{mit } b = 0,43 \pm 0,05.$$

WALKERS [7] Messungen, die mit γ -Strahlen der Reaktion $Li^7(p, \gamma) Be^8$ durchgeführt wurden, ergaben für Blei eine Abweichung von 15,5%, was mit den hier gemessenen 14,9% gut übereinstimmt. Die Messungen von BERMAN [13] ergaben $b = 0,29 \pm 0,02$. Sie wurden mit einem auf die Grenze der Energie von 20,4 MeV eingestellten Betatron und der Aktivierungsmethode durch die Kernreaktion $C^{12}(\gamma, n) C^{11}$ (Schwellenenergie bei 18,7 MeV) durchgeführt, so daß die Energie der verwendeten γ -Strahlen annähernd monochromatisch 19,5 MeV war.

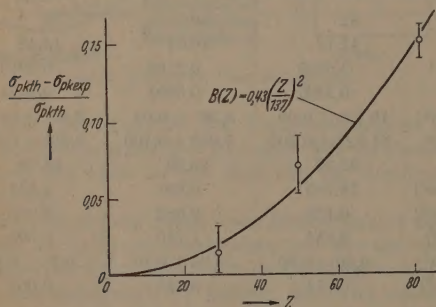


Abb. 2. Abweichung wegen des Fehlers in der Bornschen Näherung $B(Z)$

Theoretische Rechnungen von DAVIES, BETHE und MAXIMON [14] führten auf ein Z -abhängiges b , dessen Größe unabhängig von der Energie mit $b = 1,20$ für kleine Z und mit $b = 0,92$ für große Z angegeben wird. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen von LAWSON [8] bei 88 MeV und DE WIRE und Mitarb. [9] bei 280 MeV sehr gut überein. Im Energiebereich um 20 MeV ist jedoch, wie obige Werte zeigen, die Übereinstimmung mit den Experimenten schlecht. Die Verfasser [14] erklären dies durch Vernachlässigungen bei ihren Rechnungen.

2. Leichte Elemente (kleine Ordnungszahlen)

Bei den leichten Elementen gestatten die Messungen eine Aussage über den Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung am Elektron, weil hier der Anteil der Absorption durch Paarbildung an den Hüllenelektronen relativ groß ist. Aus Gl. (5) kann der mittlere theoretische Transmissionsgrad \overline{T}_{th} für $g = g_0 = 0,6$ berechnet werden. Die Abweichung des experimentellen Transmissionsgrades T_{exp} von \overline{T}_{th} beruht auf der Abweichung des wahren g von g_0 . Zur Bestimmung des wahren g muß man wissen, wie \overline{T}_{th} von g abhängt. Dazu genügt die Kenntnis von \overline{T}_{th} für $g_0 \pm \Delta g$, die sich durch Erweiterung von Gl. (5)

ergibt:

$$\overline{T}_{th} = e^{-\lambda_{th} d} = \frac{1}{\int P W dE} \int e^{-\lambda_{th} d} e^{\pm \delta} P(E) W(E) dE. \quad (6)$$

Darin ist δ die Änderung des Absorptionskoeffizienten für Paarbildung, die durch die Änderung von g_0 um Δg hervorgerufen wird, und $\lambda_{th} = \lambda_c + \lambda_{po} + \lambda_{KA} + \lambda_{ph}$, wobei diese Größen und $P(E)$ und $W(E)$ die bei Gl. (5) angegebenen Bedeutungen haben.

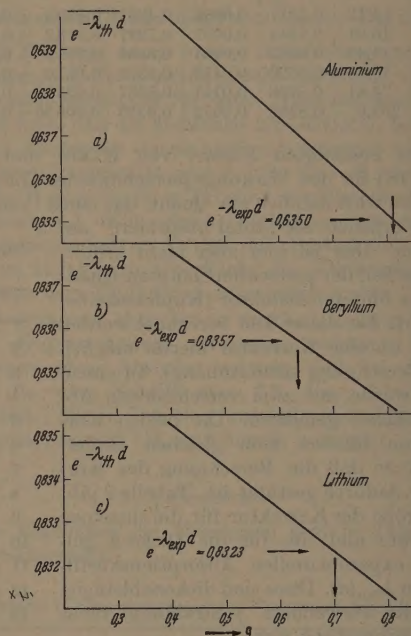


Abb. 3a—c. Mittlerer theoretischer Transmissionsgrad als Funktion von g

Aus Gl. (4) folgt

$$\lambda_{pg} = (Z + g_0) \cdot f(Z, E)$$

und für g -Werte, die von g_0 um $\pm \Delta g$ abweichen:

$$\lambda_{pg} = (Z + g_0 \pm \Delta g) \cdot f(Z, E).$$

Damit wird

$$\delta = \Delta g \cdot f(Z, E).$$

Aus Gl. (7) und Gl. (8) folgt

$$\delta = \frac{\Delta g}{Z + g_0} \lambda_{pg_0}.$$

Da bei diesem δ und den verwendeten Absorberdicken d stets $\delta d \ll 1$ war, kann in Gl. (6) $e^{\delta d} = 1 + \delta d$ gesetzt werden:

$$\overline{T}_{th} = e^{-\lambda_{th} d} = \frac{1}{\int P W dE} \times \left\{ \int e^{-\lambda_{th} d} P W dE \pm d \cdot \int \delta e^{-\lambda_{th} d} P W dE \right\}. \quad (7)$$

Bei der Berechnung konnte in λ_{th} der Anteil λ_{ph} nach HALL [27] wegen der kleinen Ordnungszahlen vernachlässigt werden. Die Werte für die Kernabsorption ergaben sich nach MONTALBETTI u. Mitarb. [25], NATHANS und HALPERN [28] und nach GOLDBERGER und KATZ [29]. λ_c und λ_{po} wurden wie unter Gl. (5)

gegeben berechnet. Der Fehler in der Bornschen Näherung spielt für die leichten Elemente wegen der kleinen Ordnungszahlen keine Rolle.

Mit $\Delta g = 0,2$ ergab sich der in den Abb. 3a–c dargestellte, in kleinen Bereichen lineare Zusammenhang von T_{th} und g . Für die experimentell gefundenen Transmissionsgrade T_{exp} ergaben sich aus den Kurven für die drei leichten Elemente folgende Werte:

$$T_{Be} = 0,81 \pm 0,10 \quad g_{Be} = 0,63 \pm 0,20 \quad g_{Li} = 0,70 \pm 0,10.$$

Der Wert für Beryllium ist dabei mit einem relativ großen Fehler behaftet, der aus der oben beschriebenen Unsicherheit in der Kenntnis der Verunreinigungen herrührt.

Anhang

Mathematische Ableitung der Korrektur

Wie bereits in Abschnitt B 3 erwähnt wurde, muß der gemessene Transmissionsgrad T_0 korrigiert werden. Bei der Ableitung der Formel für den Wirkungsquerschnitt des Compton-Effekts wird nämlich ein Quant, das einen Compton-Effekt erlitten hat, als ausgeschieden, d.h. „total absorbiert“ angesehen. In den oben beschriebenen Messungen erreicht aber ein Teil der Quanten trotz Compton-Effekt den hinteren Detektor. Dieser Teil kann berechnet werden, so daß eine Korrektur des gemessenen Transmissionsgrades möglich ist. Im folgenden wird die mathematische Ableitung der Korrektur beschrieben:

Wir bezeichnen mit k die Anzahl derjenigen Quanten, die nach einem Compton-Effekt trotzdem noch registriert werden, dividiert durch die Anzahl der primär einfallenden Quanten (genauer: dividiert durch die für Eigenabsorption korrigierte Anzahl der in der ersten Kupferscheibe registrierten Quanten). Die Umrechnung des gemessenen Transmissionsgrades T_0 auf totale Compton-Absorption ergibt den korrigierten experimentellen Transmissionsgrad T_{exp} :

$$T_{exp} = T_0 - k \quad (A1)$$

der

$$1 - e^{-\lambda_{exp} d} = 1 - \frac{A_2}{A_1} + k.$$

Dabei stellt $1 - \frac{A_2}{A_1}$ den faktisch absorbierten Anteil der Quanten dar, wenn $\frac{A_2}{A_1} = T_0$ das für Eigenabsorption korrigierte Aktivitätsverhältnis der hinteren zur vorderen Kupferscheibe ist. Da der Abstand Strahlenquelle–Detektor groß und der γ -Strahl ausgeblendet war (Fadenstrahl), kann zur Berechnung von k der Winkel der Primärquanten gegen die Strahlenachse $\alpha = 0$ gesetzt werden. Photo- und Kernabsorption werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Unter $u(E)$ wollen wir die Wahrscheinlichkeit verstehen, daß Quanten der festen Primärenergie E einen Compton-Effekt erleiden und danach im hinteren Detektor noch registriert werden. Wenn wir das einfallende Spektrum mit $P(E)$ und die Wahrscheinlichkeit, in der hinteren Scheibe durch Kernprozeß registriert zu werden, mit $W(E)$ (d.i. bis auf einen konstanten Faktor der (γ, n) -Wirkungsquerschnitt des Detektors) bezeichnen, dann ist die

Korrektur k gegeben durch

$$k = \frac{\int_0^\infty P(E) u(E) dE}{\int_0^\infty P(E) W(E) dE} \quad (A2)$$

Dabei ist $P(E)$ das 31 MeV-Spektrum des verwendeten Betatrons, das den Messungen von ULMER und ZIEGLER [19] entnommen wurde. $W(E)$ ergibt sich aus experimentellen Daten ([20] bis [24], vgl. auch Abschnitt C 1) und läßt sich annähernd durch eine Gauß-Funktion der Form

$$W(E) = c \cdot e^{-\left(\frac{E - 34,25}{6,85}\right)^2}$$

darstellen, wobei E die Energie in Einheiten von mc^2 ist. Diese Näherung bringt in die Ableitung keine Fehler hinein, die über die experimentellen Fehler in der Bestimmung von $W(E)$ hinausgehen. Da $u \sim W$ ist, kommt es in der Rechnung auf den konstanten

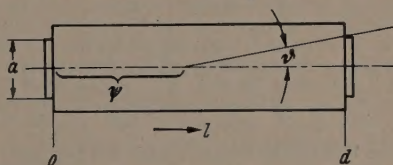


Abb. 4. Geometrie des Absorbers

Faktor c nicht an. $u(E)$ bestimmt sich in der Hauptsache aus dem Wirkungsquerschnitt für den Compton-Effekt (KLEIN und NISHINA [18])

$$w_c(E, E') = N \cdot Z \cdot \pi r_0^2 \frac{mc^2}{E^2} \left(\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} - \sin^2 \vartheta \right). \quad (A3)$$

Darin bedeuten E = Primärenergie des Quants; E' = Sekundärenergie des Quants; N = Anzahl der Atome/cm³; Z = Ordnungszahl; r_0 = klassischer Elektronenradius ($2,82 \cdot 10^{-13}$ cm); mc^2 = Ruheenergie des Elektrons; ϑ = Winkel zwischen den Fortpflanzungsrichtungen von primärem und gestreutem Quant.

Das Glied $\sin^2 \vartheta$ in Gl. (A3) kann gegen die übrigen vernachlässigt werden. Die maximale Differenz zwischen der Primärenergie und der Sekundärenergie eines Quants, die bei den beschriebenen Messungen möglich ist, wird gegeben durch das Ende des Bremspektrums der Betatron-Strahlung und die Schwellenenergie des Detektors. Es treten nur geringe Änderungen der Quantenenergie $E \rightarrow E'$ auf, so daß ϑ auf kleine Winkel beschränkt bleibt und $\sin^2 \vartheta \ll \frac{E}{E'} + \frac{E'}{E}$ ist. Damit geht Gl. (A3) über in

$$\left. \begin{aligned} w_c(E, E') &= N \cdot Z \cdot \pi r_0^2 \frac{mc^2}{E^2} \left(\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} \right) \\ &= \text{const} \cdot \frac{mc^2}{E^2} \left(\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} \right). \end{aligned} \right\} \quad (A4)$$

Durch die Vernachlässigung von $\sin^2 \vartheta$ wird k um etwa 1% zu groß.

λ_c und λ_p seien die Absorptionskoeffizienten für Compton-Effekt und Paarbildung. Legt man die l -Achse längs des Absorbers (s. Abb. 4), so ist die relative Anzahl der Quanten am Orte l im Absorber gegeben durch $e^{-(\lambda_c + \lambda_p)l}$. λ'_p sei der Absorptionskoeffizient für Paarbildung bei der Sekundärenergie

$E' < E$. Dann beschreibt der Faktor $e^{-\lambda'_p(d-l)}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein gestreutes Compton-Quant auf dem Restabsorptionsweg keine Paarbildung mehr erleidet. Die Integration über alle Sekundärenergien und über die Länge des Absorbers liefert

$$u(E, l) = \int_0^E w_c(E, E') W(E') dE' \int_{\max(\psi, 0)}^d e^{-(\lambda_c + \lambda_p)l} dl \times e^{-\lambda'_p(d-l)} dl. \quad (A5)$$

$\max(\psi, 0)$ bedeutet dabei, daß nur positive ψ zugelassen sind. Falls ψ negativ wird, ist 0 die untere Integrationsgrenze. $\psi(E')$ ist die Koordinate des Abstandes von der vorderen Kupferscheibe, von der aus gestreute Compton-Quanten der Schwellenenergie des Detektors diesen wegen ihres Winkels gerade noch erreichen können, und ergibt sich aus der Energie-Winkel-Beziehung des Compton-Effektes zu

$$\left. \begin{aligned} \psi(E') &= d - \frac{a}{2} \frac{\cos \theta}{1 - \cos^2 \theta} \\ \psi(E') &= d - \frac{a}{2} \frac{1 - \left(\frac{1}{E'} - \frac{1}{E}\right)}{\sqrt{2\left(\frac{1}{E'} - \frac{1}{E}\right) - \left(\frac{1}{E'} - \frac{1}{E}\right)^2}} \end{aligned} \right\} \quad (A6)$$

In der Korrektur treten wegen der geringen Halbwertsbreite des (γ, n) -Wirkungsquerschnitts $W(E)$ nur relativ geringe Energieänderungen $E \rightarrow E'$ auf. Daher darf man $\lambda'_p = \lambda_p$ setzen. Dabei begeht man einen Fehler, der bei kleinen Ordnungszahlen die Korrektur k um etwa 1% verkleinert, bei Blei um etwa 3%. Wegen des geringen Anteils des Compton-Effekts an der Absorption bei großen Ordnungszahlen ist der Betrag von k hier aber kleiner. Man kann deshalb den Einfluß des relativ großen Fehlers von k bei großen Ordnungszahlen trotzdem vernachlässigen. Mit $\lambda'_p = \lambda_p$ geht Gl. (A5) über in

$$u(E, l) = \text{const} \frac{m c^2}{E^2} e^{-\lambda_p d} \times \left\{ \int_d^E \left(\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} \right) W(E') dE' \int_{\max(\psi, 0)}^d e^{-\lambda_c l} dl \right\} \quad (A7)$$

Wegen der geringen Energieänderungen sind E und E' von der gleichen Größenordnung. Deshalb ist $\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} \cong 2$. Man begeht deshalb keinen großen Fehler, wenn man $\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} = 2$ setzt. Der Fehler wird noch kleiner, wenn man

$$\frac{E}{E_m} + \frac{E_m}{E} = f(E) \text{ für } E \geq E_m \text{ und } f(E) = 2 \text{ für } E < E_m$$

setzt, wobei E_m eine geeignete mittlere Energie in der Umgebung des Energieschwerpunkts darstellt. Damit ergibt sich aus Gl. (A7)

$$u(E, l) = \text{const} \frac{m c^2}{E^2} e^{-\lambda_p d} f(E) \int_0^E W(E') dE' \int_{\max(\psi, 0)}^d e^{-\lambda_c l} dl. \quad (A8)$$

Durch diese Vereinfachung entsteht ein Fehler, der k um etwa 1% verkleinert. Wegen

$$\int_0^d e^{-\lambda_c l} dl = \frac{1}{\lambda_c} (1 - e^{-\lambda_c d})$$

kann Gl. (A8) umgeformt werden in

$$u(E, l) = \text{const} \frac{m c^2}{E^2} e^{-\lambda_p d} \frac{f(E)}{\lambda_c} \times \left\{ \int_{-\infty}^E W(E') (1 - e^{-\lambda_c d}) dE' - \int_{-\infty}^{\bar{E}'} W(E') (1 - e^{-\lambda_c \psi}) dE' \right\} \quad (A9)$$

wobei \bar{E}' durch $\psi(\bar{E}') = d$ bestimmt ist. Die untere Integrationsgrenze 0 durch $-\infty$ zu ersetzen, ist erlaubt, weil negative Sekundärenergien nicht existieren. Aus Gl. (A9) ergibt sich

$$u(E, l) = \text{const} \frac{m c^2}{E^2} e^{-\lambda_p d} \frac{f(E)}{\lambda_c} \times \left\{ F_0 (1 - e^{-\lambda_c d}) - \int_{-\infty}^{\bar{E}'} W(E') (1 - e^{-\lambda_c \psi}) dE' \right\} \quad (A10)$$

wobei $F_0 = 6,85 \int_{-\infty}^E e^{-x^2} dx$ ist mit $x = \frac{E - 34,25}{6,85}$.

$u(E, l)$ wird, im gesamten in Frage stehenden Energiebereich von 22 bis $58 mc^2$ berechnet, in Gl. (A2) eingesetzt und ergibt die endgültige Größe der Korrektur k .

Durch die Vereinfachungen bei der Rechnung enthält die Korrektur k Fehler, die bei kleinen Ordnungszahlen etwa 1 bis 2% und bei Blei etwa 3% betragen. Die Möglichkeit, daß einmal gestreute Compton-Quanten auf ihrem weiteren Wege einen zweiten Absorptionseffekt erleiden (Prozeß 2. Ordnung), bedeutet eine geringe Vergrößerung von k . Eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeit für diese Effekte zeigt, daß k etwa um seinen quadratischen Wert vermehrt werden muß.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Kernaktivierungsmethode wird die Absorption der γ -Strahlung eines Betatrons in verschiedenen Elementen gemessen. Die Beiträge von Photoeffekt, Compton-Effekt und Kernabsorption werden abgezogen und so der Paarbildungsquerschnitt σ_p bestimmt. Es gilt

$$\sigma_p = \text{const } f(E) Z(Z + g) A(1 - B(Z)),$$

wobei g den Wirkungsquerschnitt für die Paarbildung am Elektron dividiert durch den Paarbildungsquerschnitt an einem Kern der Ladungszahl $Z=1$, A den Abschirmfaktor und $B(Z)$ die Korrektur wegen des Fehlers der Bornschen Näherung bedeutet.

1. Aus den Messungen folgt für schwere Elemente:

Die gefundenen Abweichungen wegen des Fehlers der Bornschen Näherung stimmen mit Meßwerten mit dem Paarspektrometer von WALKER [11] und ROSENBLUM u. Mitarb. [12] (beide bei 17,6 MeV) gut überein. Die Theorie von DAVIES, BETHE und MAXIMON [14] fordert für die Korrektur die Form $B(Z) = b \left(\frac{Z}{137} \right)^2$. Die vorliegenden Messungen ergaben $b = 0,43 \pm 0,05$ für etwa 17 MeV. Demgegenüber fand BERMAN [13] $b = 0,29 \pm 0,02$ für 19,5 MeV.

2. für leichte Elemente:

Für leichte Elemente läßt sich aus den Messungen bestimmen. Für den Energieschwerpunkt von etwa 7 MeV ergab sich, wenn man die Z -Abhängigkeit in g vernachlässigt, im Mittel der Wert $g = 0,71 \pm 0,10$. Demgegenüber fanden LANZL und HANSON [6] aus Röntgenstrahlungsexperimenten $g = 0,75 \pm 0,05$, WALKER [7] aus Messungen mit dem Paarspektrometer $g = 0,8 \pm 0,3$. BORSELLINO [5] berechnete $g = 0,68$ für eine freie Elektron bei 17,6 MeV.

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN, bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während der Durchführung dieser Arbeit, deren Abschluß er leider nicht mehr erlebt hat.

Herrn Prof. Dr. E. HUSTER danke ich für seine großzügige Unterstützung im Endstadium dieser Arbeit. Den Herren K. ORT und Dr. B. ZIEGLER danke ich für die anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft endlich danke ich für materielle Hilfe, der Firma Degussa für den Erfolgsgang für die Überlassung von Metallproben, der Firma Siemens & Halske für ihre Hilfe bei der Herstellung der Röntgenfluoreszenzanalysen. Das Betatron und viele der verwendeten Apparate wurden Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN von der Forschungsgemeinschaft, dem badischen Landesverband zur Bekämpfung des Krebses und der Firma Brown, Boveri & Cie. zur Verfügung gestellt.

Literatur: [1] JACOBSEN, J. C.: Z. Physik **103**, 747 (1936). GENTNER, W., et J. STARKIEWICZ: J. Phys. Radium **6**, 340 (1935). — [2] BETHE, H. A., and W. HEITLER: Proc. Roy. Soc. Lond. **146**, 83 (1934). — [3] LANDAU, L., and G. RUMER: Proc. Roy. Soc. Lond. **166**, 213 (1938). — [4] WHEELER, J. A., and W. E. LAMB: Phys. Rev. **55**, 858 (1939). — [5] BORSELLINO, A.: Helv. phys. Acta **20**, 136 (1947). — [6] LANZL, L. H., and A. O. HANSON: Phys. Rev. **83**, 959 (1951). — [7] WALKER, R. L.: Phys. Rev. **76**, 1440 (1949). — [8] LAWSON, J. L.: Phys. Rev. **75**, 433 (1949). — [9] WIRE, J. W. DE, A. ASHKIN and L. A. BEACH: Phys. Rev. **82**, 447 (1951). — [10] ADAMS, G. D.: Phys. Rev. **74**, 1707 (1948). — [11] WALKER, R. L.: Phys. Rev. **76**, 527 (1949). — [12] ROSENBLUM, E. S., E. F. SHRADER and R. M. WARNER: Phys. Rev. **88**, 612 (1952). — [13] BERMAN, A. I.: Phys. Rev. **90**, 210 (1953). — [14] DAVIES, H., H. A. BETHE and L. C. MAXIMON: Phys. Rev. **93**, 788 (1954). — [15] PROWE, B.: Diplomarbeit TH Karlsruhe 1956. — [16] WRIGHT, G. T.: J. Sci. Instrum. **31**, 377 (1954). — [17] MEITNER, L., u. O. HUPFELD: Z. Physik **67**, 147 (1930). — [18] KLEIN, O., u. Y. NISHINA: Z. Physik **52**, 853 (1929). — [19] ULMER, K., u. B. ZIEGLER: Z. angew. Physik **8**, 49 (1956). — [20] KROHN, V. E., and E. F. SHRADER: Phys. Rev. **87**, 685 (1952). — [21] DIVEN, B. C., and G. M. ALMY: Phys. Rev. **80**, 407 (1950). — [22] BYERLY, P. R., and W. E. STEPHENS: Phys. Rev. **83**, 54 (1951). — [23] KATZ, L., and A. G. W. CAMERON: Canad. J. Res. **29**, 518 (1951). — [24] SCOTT, M. B., A. O. HANSON and D. W. KERST: Phys. Rev. **100**, 209 (1955). — [25] MONTALBETTI, R., L. KATZ and J. GOLDBERG: Phys. Rev. **91**, 667 (1953). — [26] WALKER, R. L., B. D. McDANIEL and M. B. TEARNS: Phys. Rev. **80**, 807 (1950). — [27] HALL, H.: Phys. Rev. **45**, 620 (1934). — [28] NATHANS, R., and J. HALPERN: Phys. Rev. **92**, 940 (1953). — [29] KATZ, L., and J. GOLDBERG: Phys. Rev. **95**, 471 (1954).

Dr. W. SCHIKARSKI,
Physikalisches Institut der T.H. Karlsruhe

Ein rein dampfgefülltes Zählrohr langer Lebensdauer

Von P. DIETRICH

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. August 1957)

1. Einleitung

Bei der Dauerregistrierung radioaktiver Strahlung sind Zählrohre mit langer Lebensdauer besonders erwünscht. Handelt es sich um Messungen mit Zählrohren kleiner Dimensionen, so lassen sich für diesen Zweck halogengefüllte Rohre bequem herstellen. Bei großen Zählrohren, wie sie z. B. bei der Höhenstrahlungsregistrierung benötigt werden, ergeben sich bei Halogenfüllungen technologische Schwierigkeiten, so daß die Herstellung im Laboratorium zu kostspielig wird. Es soll daher ein einfaches und billiges Verfahren zur Herstellung langlebiger Zählrohre beschrieben werden. Als Füllsubstanz wird flüssiges o -Xylol verwendet, welches in einem Vorratsgefäß aufbewahrt wird, so daß die Dampfphase des Xylols das eigentliche Füllgas ist. Die lange Lebensdauer des Zählrohrs wird dabei durch eine Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zählrohrdaten erkauft. Wie der folgende Bericht zeigen wird, hat dieses Zählrohr eine Reihe günstiger Eigenschaften, so daß die Temperaturabhängigkeit als das kleinere Übel in Kauf genommen werden kann.

2. Die Lebensdauer von Geiger-Müller-Zählrohren

Es sind eine Reihe von Faktoren bekannt, die die Lebensdauer von Zählrohren beeinflussen. Vor allem wird bei der Bestrahlung des Zählrohrs das Füllgas,

welches bei reiner Dampffüllung sowohl zur Ionenbildung als auch als Löschgas dient, ionisiert und dissoziiert, so daß bei einer festen Spannung im Auslösbereich pro Impuls eine bestimmte Menge Löschgas aufgebraucht wird. Wie das im einzelnen vor sich geht, soll hier nicht erörtert werden. Da je nach Größe und Füllung des Zählrohrs nur eine begrenzte Menge Löschsubstanz vorrätig ist, wird infolge der Bestrahlung nach einer bestimmten Impulszahl kein Löschgas mehr im Zählrohr vorhanden sein. Es kommt zur Dauerentladung, das Zählrohr wird unbrauchbar. In den meisten Fällen wird die Lebensdauerengrenze¹ schon viel eher erreicht. Das liegt teils an der Ablagerung der Ionisations- und Dissoziationsprodukte auf den Elektroden, besonders auf der Anode, was sich ungünstig auf den Plateauverlauf auswirkt, teils an der Bildung halbleitender Schichten zwischen den Elektroden [1]. Ferner bilden gewisse Substanzen negative Ionen, die kleine Impulse verursachen und bei höheren Spannungen als normale Impulse registriert werden, was zu einem rascheren Plateauanstieg führt. Schließlich wurde bei methangefüllten Rohren die Bildung von Polymerisationsprodukten beobachtet, die sich ebenfalls auf den Elektroden ablagern [2], [3].

¹ Die Grenze der Lebensdauer ist mit derjenigen Impulszahl identisch, bei der das Plateau 150 V lang ist und eine Steigung von 15% pro 100 V hat.

Um eine möglichst lange Lebensdauer zu erreichen, muß man, wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, dafür sorgen, daß a) genügend Löschgas zur Verfügung steht, b) die Ablagerung (insbesondere auf der Anode) wieder beseitigt wird, c) ein möglichst großer Weg zwischen Kathode und Anode vorhanden ist und d) das Füllgas so geeignet gewählt wird, daß sich keine negative Ionen bilden.

3. Auswahl der Füllsubstanz

Um eine ständige Versorgung des Zählrohrs mit Löschgas zu gewährleisten, kann man bei Zählrohren

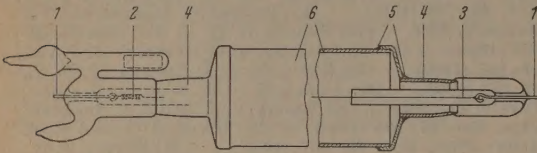


Abb. 1. Aufbau des Zählrohrs mit Vorratsgefäß. Teil 1 Einsmelzdraht Ni—Fe 1,2 mm; Teil 2 Spirale Tantal 0,3 mm; Teil 3 Anodendraht Molybdän 0,1 mm; Teil 4 Stutzen Vakuvit (Vakuumschmelze, Hanau) 511 für A.-R.-Glas; Teil 5 Lot Silberlot, Schmelzpunkt 550° C; Teil 6 Kupferrohr $\varnothing 50 \times 1$ mm

mit reiner Dampffüllung die flüssige Phase in ein Vorratsgefäß geben, von dem aus die Dampfphase in das Zählrohr gelangen kann. In unseren Rohren haben wir o-Xylol als Füllflüssigkeit verwandt. o-Xylol

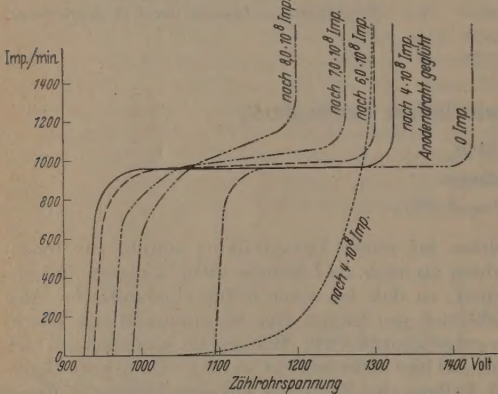


Abb. 2a. Zählrohrcharakteristiken eines Zählrohrs ohne Vorratsgefäß nach verschiedenen langen Bestrahlungszeiten; Bestrahlung bis $8 \cdot 10^8$ Impulsen

vereinigt in sich eine Reihe günstiger Eigenschaften, die eine solche Substanz haben soll:

- ein hohes Molekulargewicht,
- eine geringe absolute Dampfdruckänderung zwischen 10 und 30° C und
- einen Dampfdruck aus Gründen der Ansprechempfindlichkeit nicht unter 10 Torr, jedoch so, daß die Einsatzspannung 1500 V nicht überschreitet.

o-Xylol hat bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von 10 Torr. Der Dampfdruck ändert sich zwischen 10 und 30° C von 5,6 auf 15,4 Torr, d.h. um 9,8 Torr. Von allen uns bekannten, für unseren Zweck brauchbaren organischen Substanzen hatten o- und m-Xylol im Bereich zwischen 10 und 30° C die geringste absolute Dampfdruckänderung. m-Xylol scheidet wegen seines geringen Dampfdrucks bei Zimmertemperatur aus. In welcher Weise sich diese Tatsache auf die Charakteristik auswirkt, sehen wir in Abschnitt 5.

4. Aufbau des Zählrohrs

Das Zählrohr hat eine 0,1 cm starke Kupferkathode von 55 cm Länge und 5 cm Durchmesser. Um gutes Ausheizen unter Vakuum zu ermöglichen, wird von Dichtungsmitteln abgesehen und als Verbindungsstück zwischen Kupfer und Glas Vakovit 511 (Vakuumschmelze Hanau) verwendet, das mit einem Silberlothohen Schmelzpunktes an das Kupfer hartgelötet wird. Als Einsmelzdraht zur Halterung der Anode wird Ni—Fe-Draht von 1,2 mm Durchmesser benutzt. Die Anode selbst besteht aus einem 0,1 mm Tantaldraht, der das Ausheizen gut übersteht¹.

Nach der sorgfältigen Reinigung des Rohres wird es mehrere Stunden bei 400° unter Hochvakuum ausgetrocknet und abgeschmolzen. Das Rohr wird einige Tage gelagert, um das Vakuum zu überprüfen. Danach wird in das auf Abb. 1 ersichtliche Vorratsgefäß, das an der Innenseite eine ausgezogene Spitze hat, die durch eine Glaskugel zerstört werden kann, Xylol eingefüllt. Die Spitze wird zertrümmert, so daß der Xyloldampf in das Rohr gelangen kann. Das Zählrohr ist nun betriebsfertig.

5. Eigenschaften der xylolgefüllten Zählrohre

a) Zählrohre ohne Vorratsgefäß

Zunächst wurden Versuche angestellt, bei denen Zählrohre ohne Vorratsgefäß mit 8 bis 10 Torr Xyloldampf gefüllt wurden. Diese Rohre wurden im Dauer-

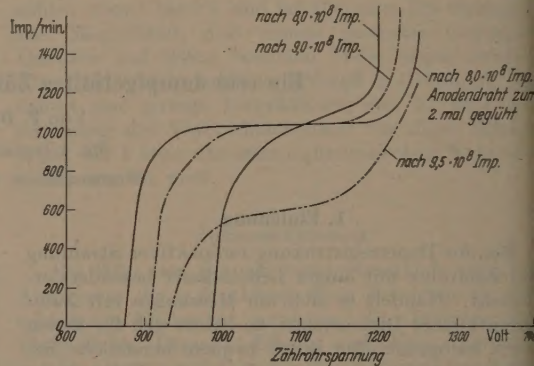


Abb. 2b. Fortsetzung von Abb. 2a. Bestrahlung bis $9,5 \cdot 10^8$ Impulse

versuch einer γ -Strahlung mit 10^4 Impulsen pro min. ausgesetzt. Nach $3 \cdot 10^8$ bis $5 \cdot 10^8$ Impulsen waren die Zählrohre unbrauchbar. Nun wurde der Anodendraht etwa 2 min lang geglüht, so daß der Schmutz auf dem Draht verdampfte. Es zeigte sich eine erstaunliche Regenerierung der Charakteristik. Die gleiche Beobachtung hat SHEPARD bei methangefüllten Rohren gemacht [4]. Man sieht, daß sich Verschmutzungen der Anode besonders ungünstig auf den Entladungsmechanismus auswirken und damit eine Verschlechterung der Zählrohrcharakteristik zur Folge haben. Weiter geht aus Abb. 2a hervor, daß sich die Einsatzspannung nach dem ersten Glühen um 100 bis 150 V nach niedrigeren Spannungen verschieben. Das Ergebnis ist zunächst verwunderlich, da durch die Dissoziation der Xylolmoleküle die Molekülzahl

¹ Die hier beschriebenen Zählrohre mit einer Füllung aus p-Xylol ohne Vorratsgefäß wurden bereits seit dem Jahre 1947 mit Erfolg zur Höhenstrahlungsregistrierung eingesetzt.

und damit der Druck im Zählrohrinnern ansteigt. Als Folge des Druckanstiegs verschiebt sich auch die Einsatzzspannung nach höheren Spannungen. Beides wurde von SPATZ sowohl bei Argon-Alkohol- als auch bei Methanzählern gefunden [5]. Zwei Erklärungen sind meines Erachtens hier möglich.

Der Gesamtdruck steigt, jedoch der Partialdruck derjenigen Moleküle, die zum Entladungsmechanismus beitragen, nimmt ab. 2. Der Gesamtdruck nimmt ab. Es bilden sich in der Hauptsache Polymerisationsprodukte mit geringem Dampfdruck, so daß der Druck mit der Zahl der bei der Entladung gesprengten Xylolmoleküle abnimmt. Schließt man sich der letzten Erklärung an, so läßt sich der Abfall der Einsatzzspannung folgendermaßen erklären. Bei 0 Torr befinden sich im Zählrohr $2,7 \cdot 10^{17}$ Xylolmoleküle. Pro Impuls werden im Mittel 10^8 Moleküle vernichtet, wenn man während der Dauerbestrahlung für gleichhohe Impulsamplituden sorgt. Dann sollten nach $9 \cdot 10^8$ Impulsen die Xylolmoleküle verbraucht sein. Wie aus Abb. 2b hervorgeht, brachte in der Tat eine dritte Glühung des Anodendrahtes nach $5 \cdot 10^8$ Impulsen keine Verbesserung des Plateaus mehr.

Ein weiteres Anzeichen für Polymerisationsprodukte ist eine dickflüssige Substanz, die sich nach der intensiven Bestrahlung auf dem Anodendraht niedergeschlagen hatte. Es soll jedoch einer künftigen Arbeit vorbehalten bleiben, eine massenspektrometrische Analyse dieser Substanz vorzunehmen, um den Effekt weitgehend aufzuklären.

Als Ergebnis dieser Versuche fanden wir, daß die Lebensdauer o-xylolgefüllter Zählrohre etwa um einen Faktor 2 bis 3 erhöhen kann, wenn man die Zählrohre durch Glühen der Anode regeneriert. Diesem wiederholten Regenerierungsprozeß ist eine Grenze gesetzt, da im Laufe der Zeit durch die Entladungen die Xyloldampfmo-
leüle verbraucht werden, während die Dissoziationsprodukte nur einen geringen Beitrag zum Entladungsmechanismus liefern.

b) Zählrohre mit Vorratsgefäß

Die unter a) gemachten Versuche legen den Gedanken nahe, zur weiteren Erhöhung der Lebensdauer ein Xyloldampfreservegefäß am Zählrohr anzubringen. Es wurde daher ein mit flüssigem Xylol gefülltes Vorratsgefäß von etwa 1 cm^3 Inhalt an das Zählrohr angebracht, derart, daß die Dampfphase über der Flüssigkeit als Füllgas dient. Da an bei der Herstellung die hochvakuumtechnische Seite von der Füllung gut trennen kann, lassen sich sehr saubere Zählrohre herstellen. Bei diesem Aufbau des Zählrohres muß man allerdings mit einer starken Temperaturabhängigkeit der Zählrohrcharakteristik rechnen. Die Einsatzzspannung ändert sich im Bereich von 15 bis 25°C von 1150 auf 1400 V also pro Grad um 25 V. Ein

Einsatz des Zählrohres setzt also ein sehr langes und flaches Plateau voraus. Abb. 3a (Kurve 0-Impulse) zeigt die Charakteristik, wie sie an 50 von uns herge-

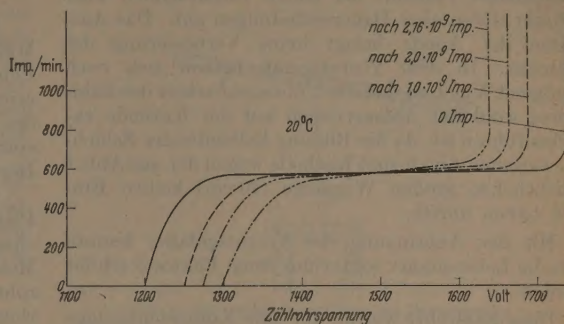


Abb. 3a. Zählrohrcharakteristiken nach verschiedenen langen Bestrahlungszeiten (Zählrohr mit Xylolvorratsgefäß, 20°C)

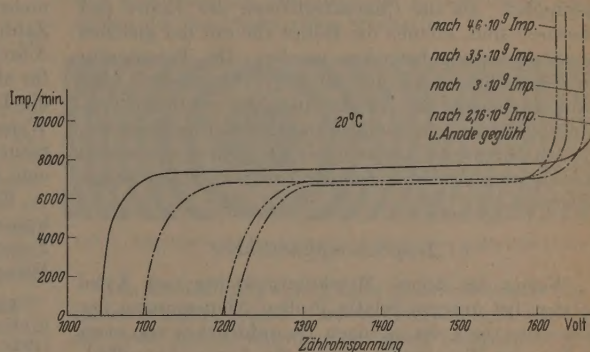


Abb. 3b. Fortsetzung von Abb. 3a. Die Kurven wurden bei unterschiedlichen Präparatstärken aufgenommen

stellten Zählrohren gemessen wurde. Das Plateau ist bei jedem neuen Zählrohr 400 V lang und hat eine Steigung pro 100 V von 1,04%. Wählt man die Ar-

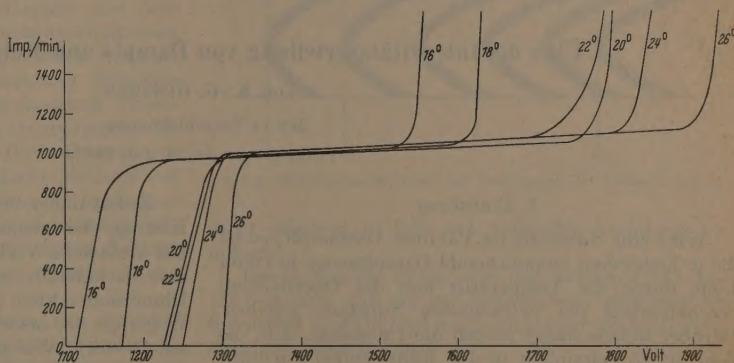


Abb. 4. Charakteristiken von einem o-Xylol gefüllten Zählrohr mit Vorratsgefäß bei verschiedenen Temperaturen

beitsspannung bei 1500 V, so wäre bei diesem geringen Plateauanstieg eine Temperaturschwankung von $\pm 8^\circ \text{C}$ zulässig, ohne daß man aus dem Plateau nach oben oder unten herauskommt. Das Zählrohr wurde ebenfalls einer Dauerbestrahlung unterworfen. Nach $2,2 \cdot 10^8$ Impulsen verkürzt sich das Plateau auf 200 V bei einer Steigung von 6%. Durch Glühen

der Anode verlängert sich das Plateau um 100 V, während die Einsatzspannung um 200 V sinkt. Nach $4,6 \cdot 10^9$ Impulsen zeigt das Zählrohr zwar noch ein brauchbares Plateau, bei hohen Impulszahlen über $10^4/\text{min}$ treten aber Dauerentladungen auf. Das Ausheizen der Anode bringt keine Verbesserung des Plateaus. In dem Vorratsgefäß befand sich noch genügend Xylol, so daß die Unbrauchbarkeit des Zählrohres wohl auf Ablagerungen auf der Kathode zurückzuführen ist, da die Bildung halbleitender Schichten zwischen Anode und Kathode wegen der aus Abb. 1 ersichtlichen großen Weglänge (20 cm) keinen Einfluß haben dürfte.

Mit der Anbringung des Vorratsgefäßes konnte also die Lebensdauer weiter um einen Faktor 5 erhöht werden.

Diese Zählrohre wurden für eine Koinzidenzanlage zur Registrierung kosmischer Strahlung entwickelt. Dabei wurden in 2 Anlagen je 10 Zählrohre parallel geschaltet. Da die Charakteristiken der Rohre fast identisch sind, können die Rohre alle mit der gleichen Arbeitsspannung betrieben werden. Die Temperatur des Meßraums wird auf $19^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ geregelt. Die Zählrohre liegen zur Ausgleichung der restlichen kleinen Schwankungen in einer Aluminium-Blechkassette, die mit Steinwolle ausgefüllt ist. Durch die beiden Maßnahmen wird der Temperatureffekt völlig ausgeschaltet.

c) Ansprechempfindlichkeit

Wegen des hohen Molekulargewichts von Xylol beträgt bei unseren relativ großen Abmessungen der Zählrohre trotz des geringen Dampfdruckes von etwa 10 Torr bei Zimmertemperatur die Ansprechempfindlichkeit für kosmische Strahlung 98%. Dieses Ergebnis wurde durch Dreifachkoinzidenzmessungen gewonnen. Zwischen 16 und 26°C konnte eine merkliche

Verschiebung des Plateaus und damit der Ansprechempfindlichkeit nicht festgestellt werden Abb. 4.

Zusammenfassung

Es werden Versuche an o-xylolgefüllten Geiger-Müller-Zählrohren beschrieben, die eine Erhöhung der Lebensdauer um den Faktor 7 bis 8 ermöglichen. Man erreicht das einerseits durch kurzzeitiges Ausheizen des Anodendrahtes, andererseits durch Anbringen eines Vorratsgefäßes zur Nachlieferung des bei der Bestrahlung verbrauchten Xyloldampfes.

Die Zählrohre zeigen ein langes und sehr flaches Plateau, so daß die Temperaturabhängigkeit der Zählcharakteristik noch tragbar ist. Wegen des hohen Molekulargewichts von Xylol und der Größe der Zählrohre, ist die Ansprechempfindlichkeit trotz des geringen Dampfdruckes genügend groß, um das Zählrohr zur Registrierung kosmischer Strahlung einzusetzen. Für Koinzidenzanordnungen, bei denen häufig mehrere Zählrohre parallel geschaltet werden, sind die Zählrohre besonders geeignet, da sie die gleiche Zählrohrcharakteristik haben, so daß die Arbeitsspannung für alle Rohre die gleiche ist. Infolgedessen wirkt sich die Temperaturabhängigkeit auf alle Rohre in gleicher Weise aus, so daß bei Dauerregistrierung die Temperaturabhängigkeit leicht korrigiert werden kann, falls eine Temperaturregung nicht möglich ist.

Für die Anregung der Arbeit sowie wertvolle Diskussionsbemerkungen danke ich Herrn Dr. SALOW. Ferner danke ich Herrn MÜLLER-POTHS für seine reg. Mitarbeit.

Literatur: [1] PARKASH, O.: Phys. Rev. **76**, 568 (1949). [2] FARMER, E.C., and S.C. BROWN: Phys. Rev. **74**, 90 (1948). — [3] FRIEDLAND, S.S.: Phys. Rev. **74**, 898 (1948). — [4] SHEPARD, L.: Rev. Sci. Instr. **19**, 111 (1948). — [5] SPATZ, W.D.B.: Phys. Rev. **64**, 236 (1943).

Dr. PAUL DIETRICH,
Fernmeldetechnisches Zentralamt, Darmstadt

Über die Intensitätsverteilung von Dampf- und Molekularstrahlen*

Von K.-G. GÜNTHER

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1957)

1. Einleitung

Wird eine Substanz im Vakuum verdampft, so ist die je Zeiteinheit entweichende Dampfmenge in erster Linie durch die Temperatur und die Oberflächenbeschaffenheit der betrachteten Substanz gegeben. Darüber hinaus hängt jedoch die Intensität, d.h. die Zahl der je Zeiteinheit in den Raumwinkel $d\omega$ emittierten Moleküle entscheidend ab von der Geometrie des Verdampfers und von dem Neigungswinkel der Beobachtungsrichtung gegen eine ausgezeichnete Achse der Anordnung. Gerade der letztgenannte Zusammenhang, nämlich die Richtungsverteilung der Dampfintensität ist daher bei Untersuchungen mit Dampf- und Molekularstrahlen wie auch bei vielen Fragen der Vakuum-Aufdampftechnik von besonderem Interesse.

Es hat daher nicht an Arbeiten gefehlt, die auf eine Klärung der genannten Winkelverteilung abzielten. Die einfachste Verteilung liegt vor, wenn es sich um eine flächenhafte, ebene Dampfquelle handelt, deren Dimensionen klein sind gegenüber der mittleren freien Weglänge der entweichenden Dampf-moleküle (Knudsen-Gebiet). Wie mehrfach bestätigt werden konnte [1], [2], [3], verteilt sich in diesem Fall die Dampfintensität gemäß der von KNUDSEN angegebenen \cos Verteilung.

Demgegenüber weist der aus einer zylindrischen Öffnung austretende Dampf bereits eine weit stärker Strahlbildung auf. Quantitative Aussagen über die Verteilung eines auf diese Weise gewonnenen Molekularstrahles sind auf Grund experimenteller Arbeiten von MAYER [4] zufolge theoretischer Überlegungen von CLAUSING [5] für das Knudsen-Gebiet gemacht

* Auszug aus einer Dissertation, Bonn 1956.

werden. Beide Angaben zeigen jedoch beträchtliche Abweichungen untereinander. Während CLAUSING bereits für zylindrische Öffnungen geringer Höhe eine stürzbare Bündelung des emittierten Dampfes errechnet, findet MAYER noch keinerlei Abweichung von der Gauß-Verteilung. Der Grund für die hier bestehende Diskrepanz ist noch nicht geklärt. Außerdem fehlt bisher an Untersuchungen, die sich mit der quantitativen Änderung der Dampfstrahlform bei Verlassen des Knudsen-Gebietes, d. h. im Bereich höherer Dampfdrucke befassen.

In der nachfolgend beschriebenen Arbeit wurde daher versucht, den quantitativen Zusammenhang zwischen Dampfdruck, Geometrie der Tiegelöffnung und Intensitätsverteilung des austretenden Dampfstrahles in Abhängigkeit vom Neigungswinkel zu klären.

2. Meßmethode

Von einer Dampfquelle T werde je Zeiteinheit eine Anzahl von

$$dN = N_0 g(w) dw \quad \text{mit} \quad N_0 = (dN/dw)_{\varphi=0} \quad (1)$$

Molekülen in den Winkelbereich dw emittiert (Abb. 1).

Ist nun eine Kondensationsfläche K in solchem Abstand r_0 von der Dampfquelle angebracht, daß deren Dimensionen gegen r_0 vernachlässigbar klein sind, so schlägt die Dicke D der sich je Zeiteinheit auf K niederfallenden Schicht in charakteristischer Weise ab vom Neigungswinkel φ' zwischen Strahlrichtung und Schichtnormale und von der gesuchten Verteilungsfunktion $g(w)$ bzw. $g(\varphi)$ (im Falle einer rotations-symmetrischen Anordnung). Legt man die Flächen-normale in die Richtung der Symmetrieachse ($\varphi = \varphi'$), läßt sich leicht die Beziehung

$$g(\varphi) = \frac{D}{D_0 \cos^3 \varphi} \quad (2)$$

ableiten. Darin bedeutet D_0 die Schichtdicke am Orte des Neigungswinkels $\varphi = 0$, D diejenige am Aufpunkt.

Die Verteilungsfunktion $g(\varphi)$ läßt sich also aus der geometrischen Anordnung von Verdampfer und Aufwäger und aus dem Verlauf des Dickenverhältnisses D/D_0 bestimmen. Die Ausmessung kleiner Schichtdicken wiederum kann unter Benutzung optischer Interferenzverfahren mit großer Genauigkeit durchgeführt werden. Handelt es sich um transparente oder schwach absorbierende Schichten im Dickenbereich um einige μ , so steht eine besonders einfache Methode zur Verfügung: bei senkrechter Betrachtung der mit monochromatischem Licht gleicher Einfallrichtung betrachteten, auf dem Auffänger kondensierten Schicht zeigen sich die Newtonschen Ringe gleicher Dicke (Abb. 2)¹.

Bezeichnet n den Brechungsindex der Schicht, λ die benutzte Wellenlänge, i die Kennzahl des beobachteten Interferenzringes bei laufender Numerierung im Zentrum ausgehend, so berechnet sich die Schichtdicke D_i am Orte des i -ten Ringes aus der Beziehung:

$$D_i = D_0 - i \lambda / 2n. \quad (3)$$

¹ Die Interferenzerscheinung fällt dann besonders schön aus, wenn beide Begrenzungsflächen der Schicht kräftig und annähernd gleich stark reflektieren, so daß Vielfach-Interferenzen entstehen können. (Dies läßt sich beispielsweise erreichen durch Aufbringen opaker oder halbdurchlässiger Schichten.)

Mit $D_0 = z_0 \lambda / 2n$ bei senkrechter Inzidenz ($z_0 =$ Ordnungszahl) folgt daraus:

$$D_i/D_0 = (z_0 - i)/z_0, \quad (4)$$

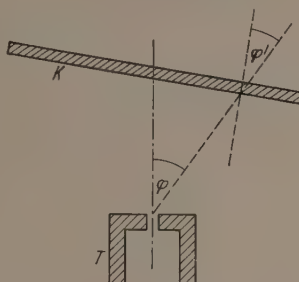


Abb. 1. Zur Intensitätsverteilung von Dampfstrahlen

d. h. der gesuchte Quotient der Schichtdicken läßt sich allein aus der Ordnungszahl z_0 und durch Auszählen der Interferenzringe ermitteln.



Abb. 2. Newtonsche Interferenzringe an transparenten Aufdampfschichten

Die Bestimmung von z_0 kann gleichfalls durch Auszählen erfolgen, sofern — wie bei dünnen Schichten — das erste Interferenzminimum noch beobachtet und außerdem ein Phasensprung des auf der metallischen Unterlage reflektierten Lichtanteiles von $\varphi = \lambda/2$ angenommen werden kann. Sind diese Voraussetzungen

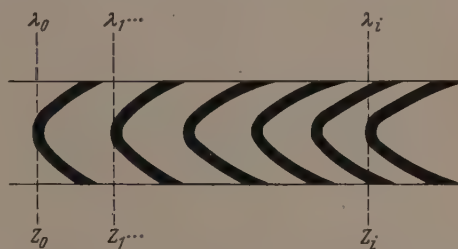


Abb. 3. Interferenzerscheinung zur Bestimmung der Ordnungszahl z_0

nicht gegeben, so läßt sich folgendes Verfahren benutzen:

Die bedampfte Probe wird mit weißem Licht derart bestrahlt, daß ein zur Schichtebene senkrecht reflektiertes Lichtbündel nach spektraler Zerlegung beobachtet werden kann.

Im Gesichtsfeld erscheint das Spektrum von Interferenzstreifen der in Abb. 3 dargestellten Art durchgezogen. (Die Krümmung der Streifen rührt von der unterschiedlichen Dicke der aufgedampften Schicht an verschiedenen Beobachtungsorten her.) Werden daher jeweils die Scheitelwerte der auftretenden Interferenzstreifen beobachtet und zur Berechnung von z_0 auf Grund der Beziehung

$$z_0 = i \lambda_i / (\lambda_0 - \lambda_i); \quad n_0 \approx n_i \quad (5)$$

verwertet, so erhält man die Ordnungszahl z_0 am Orte der „Kegelspitze“, d.h. für die Schichtdicke D_0 .

Mit diesen beiden Methoden ist es somit möglich, das Dickenverhältnis und damit — durch Hinzunahme des Neigungswinkels — die gesuchte Winkelverteilung $g(\varphi)$ zu bestimmen, sofern die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

- a) „Punktförmige Dampfquelle“ mit Ausstrahlung der Maximalintensität in Richtung $\varphi = 0$.
- b) Vermeidung eines Streuuntergrundes.
- c) Strenge Proportionalität zwischen optischer Dicke $n \cdot D$ der kondensierten Schicht und Anzahl $n_s(\varphi)$ der einfallenden Moleküle.

3. Meßanordnung

Die Verteilungsmessungen erfolgten unter Benutzung der Testsubstanz SiO_2 , die sich wegen ihres günstigen Dampfdruckverlaufes und ihrer optischen

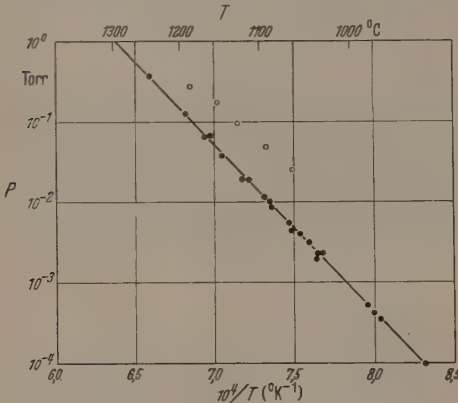


Abb. 4. Dampfdruck $p_D(T)$ für SiO_2

Eigenschaften für den vorgesehenen Zweck besonders eignet. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes war zuvor mit Hilfe einer speziellen Anordnung [6, 6a] eingehend ermittelt worden (Abb. 4).

Zur Berücksichtigung der Voraussetzung a) wurde als Dampfquelle ein strahlungsbeheizter, allseitig geschlossener Graphittiegel benutzt, der nur in der Mitte

seines abnehmbaren Dekkels eine Bohrung kleinen Durchmessers zum Austritt des Dampfes enthielt. Die Abmessungen der für die einzelnen Versuche gewählten Bohrungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tiegelachse lag in Richtung der Flächennormale des Auffängers. Der

Abstand r_0 zwischen der Tiegelöffnung und dem Auffänger belief sich auf $r_0 = 40$ mm.

Zur Vermeidung eines Streuuntergrundes nach b) war der Tiegel innerhalb eines wassergekühlten Kupfergehäuses untergebracht. Die gleichfalls gekühlte Austrittsblende begrenzte den Dampfstrahl auf Neigungswinkel $\varphi \leq 50^\circ$.

¹ Bei Bohrung 5 handelt es sich um eine Konusbohrung mit den in Spalte 3 angegebenen Werten für den kleinsten bzw. größten Durchmesser, letzterer dem Auffänger zugeordnet.

Um die Abwesenheit eines Streuuntergrundes innerhalb dieses Winkelbereiches zu kontrollieren wurde bei Benutzung der Bohrung 1 („Öffnung dünner Wand“) die von verschiedenen Autoren gemessene \cos -Verteilung der Dampfstrahlintensität überprüft und in einem weiten Druckbereich exakt bestätigt gefunden (vgl. Abb. 5 in Abschnitt 4).

Dieses Ergebnis beweist gleichfalls die Erfüllung der Voraussetzung c). Darüber hinaus wurde das oben beschriebene Interferenzverfahren mit der Methode nach TOLANSKY [7] verglichen¹. Die Anwendung dieser Methode setzt das Vorhandensein einer scharfen Schichtkante sowie einer extrem glatten Unterlage voraus, ist aber vom Wert des Brechungsindex unabhängig. Die Übereinstimmung des nach beiden Verfahren gemessenen Dickenverlaufes läßt daher erkennen, daß der Brechungsindex vom Ort der Auffängersfläche, d.h. von der Einfallsdichte der Dampfstrahlmoleküle im untersuchten Bereich unabhängig ist.

Als Auffänger diente eine Eisenplatte mit polierter Oberfläche, die mit einem wassergekühlten Kupferblock in wärmeleitender Verbindung stand. Auf diese Weise konnte ihre Temperatur während des Aufdampfvorganges auf etwa 50°C gehalten werden. Andererseits war es möglich, unmittelbar vor Beginn der Messung den Auffänger durch direkten Stromdurchgang auf etwa 400° zu erhitzen und seine Oberfläche vor eventueller anhaftenden Verunreinigungen zu befreien.

Die Messungen selbst erfolgten bei einem Restgasdruck im Gebiet um 10^{-5} Torr. Der gewünschte Dampfdruck innerhalb des Tiegels wurde auf Grund der zuvor für SiO_2 ermittelten Dampfdruckkurve durch Wahl der Tiegeltemperatur eingestellt. Eine Kontrolle war außerdem für die mit Bohrung 1 durchgeführten Versuche („ \cos -Verteilung“) an Hand der je Zeiteinheit kondensierten optischen Schichtdicke nD_0 möglich.

Durch Betätigen eines Schiebers wurde der Dampfstrahl solange freigegeben, bis die auf der Kondensationsfläche erhaltene Schicht eine Maximaldicke von etwa 2 bis 3μ besaß.

4. Meßergebnisse

Die bei verschiedenen Dampfdrücken und unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen Tiegelöffnungen gemessenen Dickenverteilungen D/D_0 der kondensierten Schichten sind in Abhängigkeit vom Tangens des Neigungswinkels φ in den Abb. 5—7 wiedergegeben.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse, wie sie bei Benutzung einer Blende (Bohrung 1) für verschiedene Dampfdrucke p_D erhalten wurden. An Hand der eingetragenen Meßpunkte ist gleichzeitig ein Überblick über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen gegeben.

Im gesamten Druckbereich $p_D = 10^{-3} \dots 7 \cdot 10^{-5}$ Torr ist die \cos -Verteilung ($D/D_0 = \cos^4 \varphi$) exakt erfüllt. Steigt der Dampfdruck jedoch über den genannten Bereich hinaus an, so zeigt sich eine zunehmende Strahlbildung des austretenden Dampfes. Abb. 6 gibt die bei Benutzung der Zylinderbohrung 2 gemessene Verteilung wieder. Auch hier zeigt sich zunächst ein vom Dampfdruck unabhängige Verteilung, die sich nach Überschreiten eines Schwellwertes in Richtung

¹ Die Messungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. KIMMEL, Erlangen, durchgeführt.

stärkerer Strahlbildung verschiebt. Wie sich an Hand der Abb. 7 und 8 erkennen läßt, tritt die genannte Verschiebung bei um so kleineren Dampfdrücken p_D ein, je größer das Verhältnis $h/2r$ der benutzten Bohrung ist. Nunmehr führt die Verschiebung jedoch zu einer Verbreiterung der anfangs stärker ausgeprägten Strahlform. Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, daß sämtliche der in den bisher genannten

verschieden und vom Druck unabhängig. Für hohe Drücke mit $p_D \geq 10$ Torr nehmen sämtliche Werte D_1/D_0 den gleichen Betrag an (Bereich II). Der dazwischenliegende Übergangsbereich setzt bei um so

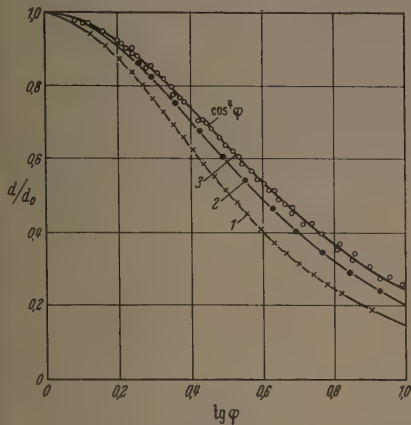


Abb. 5. $D/D_0 = f(\lg \varphi)$ für Bohrung 1 (Blende). (1) $p = 9,0$ Torr; (2) $p = 1,5$ Torr; (3) $p = 10^{-2} \dots 7 \cdot 10^{-1}$ Torr

Abbildungen eingezeichneten Kurven (1) untereinander völlig identisch sind. Man kann also sagen, daß für die Dichteverteilung als Funktion des Dampfdruckes p_D zwei Bereiche I und II existieren. Im Bereich I

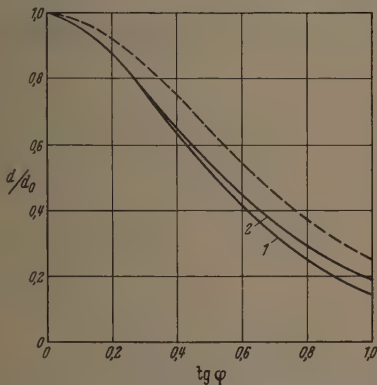


Abb. 6. $D/D_0 = f(\lg \varphi)$ für Zylinderbohrung ($2r/h = 1/1$). (1) $p_D = 3$ bis 10 Torr; (2) $p_D = 2 \dots 200 \cdot 10^{-3}$ Torr; ----- = cos-Verteilung

ist die Intensitätsverteilung in charakteristischer Weise abhängig von der Form der Austrittsöffnung (Blende oder Zylinderbohrung), die Strahlbildung nimmt mit der Höhe der Zylinderbohrung zu. Im Bereich II hingegen scheint die Austrittsöffnung ohne jeden Einfluß auf die Ausbildung des entweichenden Dampfstrahles zu sein. Dieses Verhalten läßt sich anhand von Abb. 9 besonders deutlich erkennen.

Als Maß für die Intensitätsverteilung ist das Dichtenverhältnis D_1/D_0 — bezogen auf einen bestimmten Austrittswinkel φ_1 — als Funktion des Dampfdruckes p_D für die verschiedenen Tiegellöffnungen aufgetragen.

Bei niedrigen Drücken (Bereich I) sind die Werte D_1/D_0 für die einzelnen Tiegellöffnungen untereinander

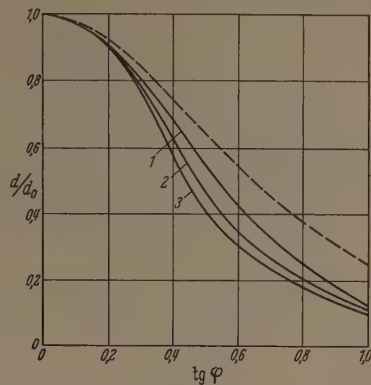


Abb. 7. $D/D_0 = f(\lg \varphi)$ für Zylinderbohrung ($2r/h = 1/2,5$). (1) $p_D = 3,5$ Torr; (2) $p_D = 0,2$ Torr; (3) $p_D = 4 \dots 30 \cdot 10^{-3}$ Torr; ----- = cos-Verteilung

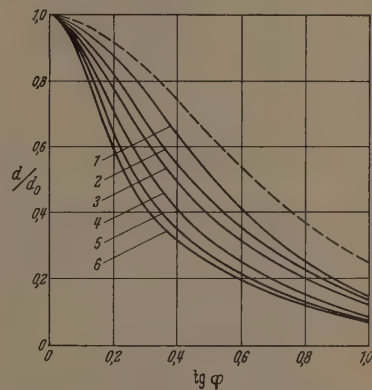


Abb. 8. $D/D_0 = f(\lg \varphi)$ für Zylinderbohrung ($2r/h = 1/5$). (1) $p_D = 1$ Torr; (2) $p_D = 0,3$ Torr; (3) $p_D = 0,1$ Torr; (4) $p_D = 30 \cdot 10^{-3}$ Torr; (5) $p_D = 8,0 \cdot 10^{-3}$ Torr; (6) $p_D = 3,5 \cdot 10^{-3}$ Torr

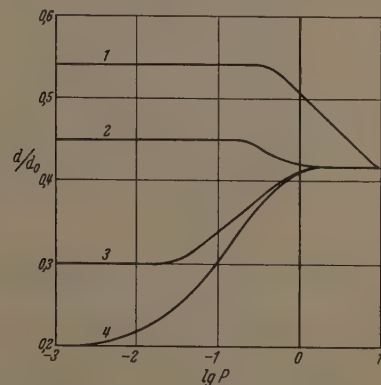


Abb. 9. $D/D_0 = f(\lg p)$; $\lg \varphi_1 = 0,6$. (1) Blende; (2) Zylinderbohrung 1:1; (3) Zylinderbohrung 1:2,5; (4) Zylinderbohrung 1:5

kleineren Drücken ein und überdeckt ein um so breiteres Druckintervall, je größer die Höhe h der betreffenden Austrittsöffnung ist. Abb. 10 gibt die ganz analogen Verhältnisse wieder, wie sie bei Benutzung einer Konusbohrung (5) erhalten wurden.

Die aus der gemessenen Dickenverteilung $D/D_0 = f(\operatorname{tg} \varphi)$ zufolge Gl. (2) in Abschnitt 2 errechneten Verteilungsfunktionen $g(\varphi)$ sind für die in Tabelle 1 aufgeführten Austrittsöffnungen 1 bis 4 in Abb. 11 wieder gegeben.

5. Deutung der ermittelten Strahlformen

Die oben beschriebenen Meßergebnisse lassen sich zwanglos unter Zugrundelegung der folgenden Gedankengänge deuten:

Liegt der Dampfdruck innerhalb von Tiegel und Tiegelöffnung bei solchen Werten, daß die mittlere freie

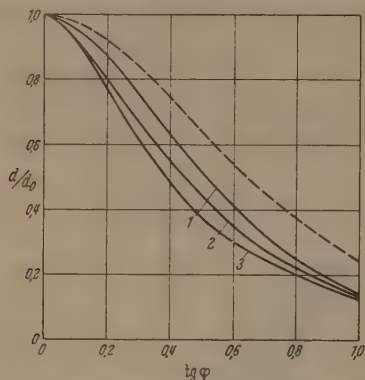


Abb. 10. $D/D_0 = f(\operatorname{tg} \varphi)$ für Konusböhrung (Tabelle 1, Zeile 5). (1) $p_D = 1,4$ Torr; (2) $p_D = 0,1$ Torr; (3) $p_D = 0,01$ Torr; ----- = \cos -Verteilung

Weglänge der Dampfmoleküle groß ist gegenüber den Abmessungen der Tiegelöffnung, so ist die Form des austretenden Dampfstrahles eindeutig durch die Geometrie der Verdampferanordnung gegeben. In diesem

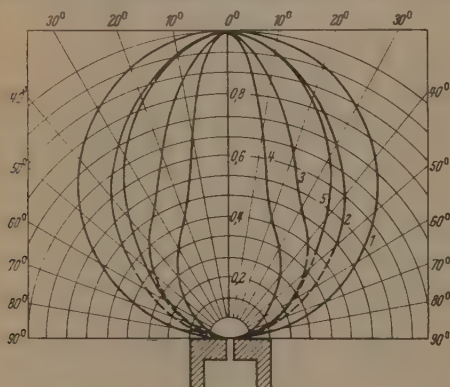


Abb. 11. Intensitätsverteilung $g(\varphi)$ für verschiedene Austrittsöffnungen. Bereich I: (1) Blende; (2) Zylinderböhrlung 1:1; (3) Zylinderböhrlung 1:2,5; (4) Zylinderböhrlung 1:5. Bereich II: (5) Sämtliche Böhrlungen

Fall handelt es sich um den Bereich (I), der also mit dem „Knudsen-Bereich“ identisch ist. Liegt andererseits der Dampfdruck bei relativ hohen Werten, so können außerhalb der Tiegelöffnung die Dampfmoleküle mit großer Wahrscheinlichkeit untereinander Stöße erleiden, d. h. es bildet sich eine sog. Dampf Wolke vor der Öffnung des Tiegels aus¹. Diese Wolke wirkt ihrerseits als Strahlungsquelle und liefert eine

¹ Das Vorhandensein einer solchen „Wolke“ bei hohen Drucken konnte von KRATZENSTEIN [8] mit Hilfe der Lochkammermethode nachgewiesen werden.

Dampfdichteverteilung, die von der Geometrie der vorgesezten Ofenöffnung völlig unabhängig ist (Bereich II).

Der Übergang zwischen den beiden Bereichen erfolgt nun bei blendenförmiger Öffnung relativ plötzlich. Bei zylindrischen Böhrlungen großer Länge verschiebt sich jedoch mit steigendem Dampfdruck die als Strahlungsquelle wirkende „Wolke“ in Richtung der Zylinderachse. Würde diese Wolke eine scharfe Grenze darstellen, so könnte man sich die Böhrlung in zwei Abschnitte geteilt denken, deren einer (oberhalb der Wolke) sich im Knudsen-Gebiet befindet, während im anderen Abschnitt Gesetze der Dampfströmung gelten. Hat mit steigendem Dampfdruck die Wolke die Austrittsöffnung der Böhrlung erreicht, so ist der Übergang zum Bereich (II) vollzogen.

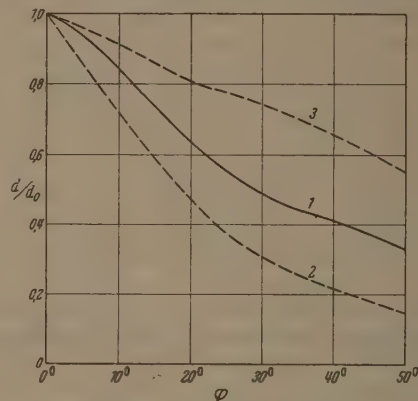


Abb. 12. Intensitätsverteilung $g(\varphi)$ für Knudsen-Bereich. (1) gemessen für Böhrlung 3 ($2r/h = 1,25$); (2) berechnet nach CLAUSING; (3) nach CLAUSING, jedoch für konstante Einfallsdichte $n(0)$

Für den Knudsen-Bereich sind, wie eingangs erwähnt, von CLAUSING [5] bereits theoretische Angaben über die zu erwartende Intensitätsverteilung von Molekularstrahlen gemacht worden, die aus zylindrischen Öffnungen in das absolute Vakuum austreten.

Zur Berechnung der Verteilungsfunktion nach CLAUSING wird zunächst die Einfallsdichte $n(x)$ der Moleküle auf die Wand der zylindrischen Böhrlung benötigt. CLAUSING gibt hierfür eine Näherungsformel an, die nur für kurze Austrittsöffnungen gilt, aber für Verhältnisse $h/2r \approx 2$ noch zulässig ist.

Unter Benutzung dieser Näherungsformel errechnet man beispielsweise für Böhrlung 3 ($h/2r = 2,5$) eine Verteilungsfunktion, die als Kurve 2 in Abb. 12 eingetragen ist.

Die Meßkurve 1 läßt eine wesentlich schwächere Bündelung des untersuchten Dampfstrahles erkennen. Bezüglich der übrigen Tiegelöffnungen gilt das gleiche.

Nimmt man dagegen an, daß die Einfallsdichte $n(x)$ nicht mit wachsendem Abstand x vom Eingang der Öffnung abnimmt, sondern über die ganze Länge konstant und dem Wert $n(0)$ gleich ist, so errechnet man eine Verteilung gemäß Kurve 3 in Abb. 12.

Die Meßwerte liegen nun zwischen beiden Kurven (2) und (3). Man kann daher annehmen, daß die wirkliche Einfallsdichte $n(x)$ einen merklich schwächeren Abfall längs der Zylinderwand aufweist, als zufolge der von CLAUSING angegebenen Näherungsformel gefordert wird. Dieses Verhalten wird möglicherweise

durch das Auftreten der sog. „Thermischen Gleitung“ verursacht, d.h. die auf der Zylinderwand kurzzeitig adsorbierten Moleküle besitzen zufolge der hohen Temperatur eine große Oberflächenbeweglichkeit. Sie können sich daher in Richtung des Dichtegradienten verschieben und eine Schwächung des Dichteabfalls $n(x)/dx$ hervorrufen.

Um nun eine einfache Näherungsformel zu gewinnen, die auch für Austrittsöffnungen größerer Höhe die Dichteverteilung des emittierten Dampfstromes nähernd beschreibt, läßt sich mit Vorteil eine zweidimensionale Betrachtung (ebener Spalt) heranziehen. Wie man leicht einsieht, kann diese Betrachtung um so eher auf die räumliche, aber rotationsymmetrische Zylinderöffnung übertragen werden, je

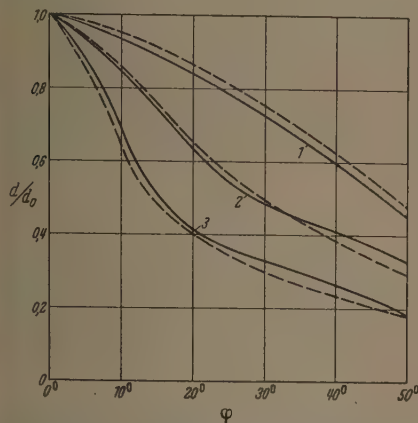


Abb. 13. Vergleich von errechneten (---) und gemessenen (—) Verteilungsfunktionen. (1) Zylinderbohrung 1:1; (2) Zylinderbohrung 1:2,5; (3) Zylinderbohrung 1:5

weniger die Einfallsdichte $n(x)$ längs der Zylinderwand abnimmt¹. Auf diese Weise erhält man die Näherungsformel²

$$\left. \begin{aligned} n &= \cos \varphi \left\{ 1 - q \left(1 - \frac{(1+\beta)}{2} \right) \right\} & \text{für } q \leq 1 \\ n &= \cos \varphi \left\{ \beta + \frac{1-\beta}{2q} \right\} & \text{für } q \geq 1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\text{mit} \quad q = \frac{h \tan \varphi}{2r}; \quad \beta = \left(1 + \frac{3}{4} \frac{h}{2r} \right)^{-1}$$

Im Vergleich der daraus errechneten Verteilungsfunktionen mit den gemessenen Werten (Abb. 13) zeigt, daß Gl. (6) als Näherungsformel gute Dienste leistet.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Dichteverteilung der aus Verdampfern verschiedener Form austretenden Dampf- oder Molekularstrahlen in Abhängigkeit von Austrittsöffnung und Dampfdruck quantitativ untersucht.

Das Meßverfahren beruht auf der Auswertung von Interferenzerscheinungen, die bei Beleuchtung dünner transparenter Aufdampfschichten mit monochromatischem Licht auftreten. Zur Schichtherstellung wurde

¹ Zum Beispiel würde sich für $n(x) = n_1 = \text{const}$ unabhängig von der Geometrie immer die \cos -Verteilung ergeben (= Stoßzahl im Tiegelinneren).

² Zur Ableitung von Gl. (6) siehe Anhang.

die Verbindung SiO als Testsubstanz benutzt, über deren Dampfdruck zuvor eingehende Messungen durchgeführt worden waren.

Die angestellten Versuche lassen erkennen, daß für die Abhängigkeit der Dampfdichteverteilung vom Dampfdruck zwei voneinander deutlich getrennte Bereiche existieren:

Im Bereich I (Knudsen-Bereich) führt eine blendenförmige Öffnung zu der klassischen \cos -Verteilung der Dampfdichte, während zylindrische Bohrungen eine mit zunehmender Zylinderhöhe stärker ausgebildete Fokussierung des Dampfstrahles bewirken.

Sinkt mit ansteigendem Dampfdruck die freie Weglänge unter die Dimensionen der Austrittsöffnungen, so ist der Bereich II erreicht, innerhalb dessen die Dampfdichteverteilung von der Austrittsöffnung des Tiegels unabhängig ist. Diese Erscheinung ist

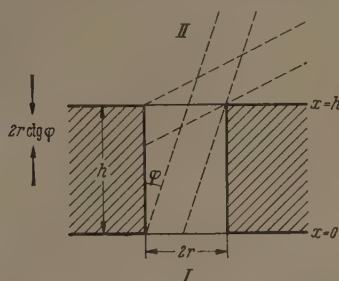


Abb. 14. Spaltöffnung zum Austritt eines Molekularstrahles

durch die Ausbildung einer Dampfwolke außerhalb der Öffnung bedingt, die ihrerseits als eigentliche Strahlungsquelle wirkt.

Bei Vergleich der im Bereich I gefundenen Dichteverteilung mit den von CLAUSING angestellten Berechnungen zeigt sich experimentell eine spürbar schwächere Fokussierung, als sich auf Grund der theoretischen Überlegungen erwarten läßt. Als Ursache für diese Abweichung wird das Auftreten der sog. thermischen Gleitung vermutet. Diese bewirkt einen gewissen Ausgleich des Dichteabfalles der längs der Bohrung auf die Wandung einfallenden Moleküle. Auf Grund einer zweidimensionalen Betrachtung läßt sich eine Näherungsformel gewinnen, die unter Voraussetzung eines geringen Abfalles der oben genannten Dichte die gemessene Richtungsverteilung in guter Näherung wiedergibt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für stets förderndes Interesse möchte ich Herrn Prof. Dr. R. JAECKEL herzlich danken. Für die Bereitstellung der notwendigen Mittel und für viele wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Direktor Dr. A. SIEMENS und Herrn Dr. W. HÄNLEIN zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner Frau L. DENK für die Ausführung zahlreicher Versuchsbedampfungen.

7. Anhang

Berechnung der Intensitätsverteilung eines aus einem ebenen Spalt austretenden Molekularstrahles im Gebiet kleiner Drucke (Knudsen-Bereich).

Der betrachtete Spalt besitzt bei unendlicher Länge die Höhe h und die Breite $2r$ und verbinde 2 Räume I und II, in welchen die Dampfdrucke p_1 bzw. Null herrschen (Abb. 14). Die in II eintretende

Dampfmenge setzt sich zusammen aus den Molekeln, die unmittelbar von I nach II fliegen (Teil a) und denjenigen, die erst nach Reflexion an den Spaltwänden in den Raum II gelangen (Teil b).

Zu a): Wie aus Abb. 14 ersichtlich, fliegt — bezogen auf die Längeneinheit — von I die Teilchenzahl

$$\left. \begin{aligned} dN_a(q) &= r n_1 \cos \varphi (1 - q) d\varphi \\ \text{mit} \quad q &= \frac{h \operatorname{tg} \varphi}{2r} \leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

unter dem Winkel φ in den Raum II, wenn n_1 die im Raum I je sec auf die Flächeneinheit auftreffende Teilchenzahl bedeutet. Mit

$$dN(0) = dN_a(0) = r n_1 d\varphi \quad (2)$$

folgt daraus für den Anteil $g_a(\varphi) = dN(\varphi)/dN(0)$ der Verteilungsfunktion:

$$g_a(\varphi) = \cos \varphi \cdot (1 - q) \quad \text{für } q \leq 1. \quad (3)$$

Zu b): Von der Spaltwand wird im Gleichgewicht die Teilchenzahl

$$dN_b(\varphi) = \frac{\sin \varphi}{2} \int_0^{2r \operatorname{ctg} \varphi \leq h} n(x) dx d\varphi \quad (4)$$

unter dem Winkel φ in den Raum II abgegeben. Darin bedeutet $n(x)$ die je Flächen- und Zeiteinheit auf die Spaltwand einfallende Teilchenzahl, die durch die lineare Beziehung

$$\left. \begin{aligned} n(x) &= n(0) \left\{ 1 - (1 - \beta) \frac{x}{h} \right\} \\ \text{mit} \quad \beta &= n(h)/n(0) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

beschrieben werden kann.

Damit gewinnt man aus Gl. (4) durch Integration

$$\left. \begin{aligned} dN_b(\varphi) &= r n(0) \cos \varphi \left\{ \beta + \frac{1 - \beta}{2q} \right\} d\varphi \quad \text{für } q \geq 1 \\ dN_b(\varphi) &= \frac{h}{2} n(0) \sin \varphi \cdot \left(\frac{1 + \beta}{2} \right) d\varphi \quad \text{für } q \leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

und unter Berücksichtigung von (2) für den Anteil $g_b(\varphi) = dN_b(\varphi)/dN(0)$

$$\left. \begin{aligned} g_b(\varphi) &= \frac{n(0)}{n_1} \cos \varphi \left\{ \beta + \frac{1 - \beta}{2q} \right\} \quad \text{für } q \geq 1 \\ g_b(\varphi) &= \frac{n(0)}{n_1} q \cos \varphi \left\{ \frac{1 + \beta}{2} \right\} \quad \text{für } q \leq 1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Aus (3) und (7) ergibt sich somit die gesamte Verteilungsfunktion.

$$\left. \begin{aligned} g(\varphi) &= \cos \varphi \left\{ 1 - q \left(1 - \gamma \frac{1 + \beta}{2} \right) \right\} \quad \text{für } q \leq 1 \\ g(\varphi) &= \cos \varphi \left\{ \beta + \frac{1 - \beta}{2q} \right\} \cdot \gamma \quad \text{für } q \geq 1 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

mit $q = h \operatorname{tg} \varphi / 2r$; $\beta = n(h)/n(0)$; $\gamma = n(0)/n_1$.

Setzt man die Teilchenzahlen $n(0)$ und $n(h)$ den zugeordneten Drucken im Spaltinnern gleich, so kann man — für die Anwendung auf zylindrische Austrittsöffnungen — den Wert β aus der Formel für den Strömungswiderstand von Rohrleitungen im Knudsen-Gebiet gewinnen [9] und findet

$$\beta = \left(1 + \frac{3}{4} \frac{h}{2r} \right)^{-1}.$$

Der Wert γ muß zwischen 0,5 (für $h=0$) und etwa (für $h=\infty$) liegen und nähert sich mit wachsendem Quotienten $h/2r$ sehr rasch seinem Maximalwert. Die in Abb. 13 dargestellten numerischen Auswertungen wurden sämtlich mit $\gamma=1$ berechnet.

Literatur: [1] MAYER, H.: Z. Physik **52**, 235 (1928). — [2] ZABEL, R. M.: Phys. Rev. **42**, 218 (1932). — [3] ROHN, K.: Z. Physik **126**, 20 (1949). — [4] MAYER, H.: Z. Physik **5**, 373 (1929). — [5] CLAUSING, P.: Z. Physik **66**, 471 (1930). — [6] GÜNTHER, K.-G.: Glastechn. Ber. Erscheint demnächst. — [6a] HERLET, A., u. G. REICH: Z. angew. Phys. **9**, 14 (1957). — [7] TOLANSKY, S.: Multiple-Beam Interferometry. Oxford 1948. — [8] KRATZENSTEIN, M.: Z. Physik **93**, 279 (1935). — [9] JAECKEL, R.: Kleinste Drucke, S. 12. Berlin: Springer 1950.

Dr. K.-G. GÜNTHER,
Laboratorium ZW/LS der Siemens-Schuckertwerke A.G.
Nürnberg, Katzwangerstraße 150

Über die Mikrohärtigkeit von Glasoberflächen

Von PETER JOOS

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. August 1957)

1. Einleitung

Bei den mechanischen Eigenschaften des Glases ist besonders auffallend, daß die Bruchfestigkeit geringer als die Fließfestigkeit ist. Bei Festigkeitsuntersuchungen bricht die Glasprobe, bevor eine plastische Verformung eingetreten ist. Die entstehenden Bruchflächen passen genau aufeinander, wie es KERKHOFF, SEELIGER und WESTPHAL [1] an Bruchflächen, die durch Ultraschall erzeugt wurden, zeigen konnten. Wegen dieser Eigenschaft wird Glas spröde genannt. PRESTON [2] definierte als spröde Substanzen diejenigen, die einen hohen Elastizitätsmodul und eine

gute Zugfestigkeit haben und die beim Bruch kein Fließen zeigen.

Anders als das kompakte Material verhält sich Glas bei Mikrohärteprüfungen. Unter Mikrohärt versteht man die Festigkeit in kleinen Bereichen gegen das Eindringen eines härteren Materials, einer Stahlkugel oder eines Diamanten. Die gleiche Beanspruchung des Glases hat man beim Ritzen. Wird die Oberfläche einer Glasprobe mit einer Diamantspitze unter geringer Belastung geritzt, so ist die Ritzspitze frei von Rissen und Brüchen. Es ist eine plastische eingeprägte Spur. Mit zunehmender Belastung treten

ann kleine Glasfäden, sog. Ritzlocken auf, wie in Abb. 1 eine neben der Ritzspur zu sehen ist. Diese Ritzlocken sind sehr leicht zu beobachten, wurden doch erst 1942 von RYSCHKEWITSCH [3] beschrieben. Solche Ritzlocken entstehen beim Bearbeiten von zerfallenen und anderen plastisch verformbaren Materialien und können nur über eine plastische Verformung entstehen.

Weiter wird beim Kreuzen zweier Ritzspuren die erste Spur durch die zweite an der Kreuzungsstelle verschmiert [4], was auch nur bei plastischer Verformung möglich ist. Glas verhält sich bei den oben beschriebenen Beanspruchungen nicht mehr spröde.

Die plastische Verformung ist technisch beim Polieren der Gläser sehr wichtig, denn nur über ein Verschmieren der Ritzspuren der Polierkörner kann eine auch mikroskopisch glatte Oberfläche erzeugt werden. MEKAL [5] führte die Mikrohärtprüfung beim Glas als Modellversuch des Polierens ein. Über die beobachtete Plastizität können die Spuren ausgeglättet werden. Dies liefert eine rein physikalische Erklärung des Poliervorganges. Schöne elektronenmikroskopische Aufnahmen des Poliervorganges sind in der Arbeit von BRÜCHE und POPPA [6] enthalten. Im Gegensatz hierzu stehen die Betrachtungen von GREINERTSCHIKOW [7] und KATSCHALOW [8], die zusätzlich einen chemischen Vorgang beim Polieren annehmen. An der Oberfläche der Gläser bilden sich durch die Aufnahme von Wasser Gelschichten von 10 bis 350 Å Dicke. Diese Gelschicht soll beim Polieren an den hervorragenden Stellen mechanisch von dem sich darunter befindlichen Glas abgerissen werden. An den freigewordenen Stellen sollen sich sofort neue Gelschichten bilden, die so lange abgetragen werden, bis eine glatte Oberfläche entsteht.

Berechnet man den Druck, unter dem bei der Mikrohärtmessung die plastische Verformung auftritt, so erhält man Werte, die oberhalb der Bruchgrenze des kompakten Materials liegen. Die experimentelle Bruchgrenze ist bei Glas um einige Zehnerpotenzen niedriger als die theoretische, aus anderen mechanischen Konstanten abgeleitete Bruchgrenze. Als theoretischen Wert kann man grob $0,2 E$ annehmen, wobei E den Elastizitätsmodul bedeutet. Dies heißt, daß die Atome von ihren Nachbarn weit genug entfernt sind, um die Anziehungskräfte zu überwinden, wenn der Abstand zweier Netzebenen um 10% vergrößert wurde. Dies gibt für Glas eine theoretische Bruchfestigkeit von 1000 kp/mm^2 . OROWAN [9] gibt für diese Bruchfestigkeit eine Ableitung an, die die Arbeit zur Schaffung der neuen Oberfläche berücksichtigt. Er erhält für die Bruchspannung $\sigma = \sqrt{\frac{E\alpha}{a}}$,

wobei α die Oberflächenenergie und a den Abstand zweier Atome bedeutet. Beim Einsetzen der entsprechenden Größen erhält man ebenfalls einen Wert von ungefähr 1000 kp/mm^2 . Die experimentellen Werte liegen bei 10 kp/mm^2 für die Zugbeanspruchung und 100 kp/mm^2 bei Druckbelastung.

Die bisherige Erklärung für das Überschreiten der experimentellen makroskopischen Bruchgrenze in mikroskopischen Bereichen und die Annäherung an den theoretischen Festigkeitswert beruhte auf der Theorie von GRIFFITH [10]. Für die viel zu niedrigen experimentellen Werte gibt GRIFFITH folgende Er-

klärung: Es sollen sich an der Oberfläche jedes Materials kleine Risse submikroskopischer Breite und einer Länge der Größenordnung μ befinden, die bei Belastung durch Kerbwirkung lokal einen wesentlich höheren Zug erzeugen. Die mechanische Festigkeit wird so scheinbar herabgesetzt, da nur der integrale Zug bekannt ist. Zur Unterstützung dieser Theorie werden die Messungen von REINKOBER u. a. [11] herangezogen. REINKOBER beobachtete eine sehr starke Zunahme der Zerreißfestigkeit von Quarzfäden mit Abnahme des Durchmessers bis in die Größenordnung μ . Extrapoliert liefert diese Kurve den theoretischen Wert, was durch das Vorhandensein von weniger Griffith-Rissen in den Proben mit kleinem Durchmesser erklärt wurde. Bei Ritzversuchen sollten nun in diesen kleinen Bereichen eben-

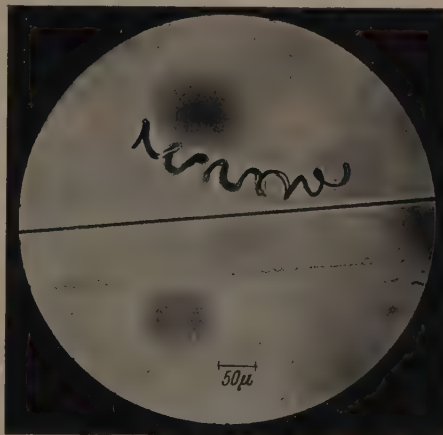


Abb. 1. Ritzlocke aus Glas

falls weniger Fehlstellen getroffen werden und somit auch gegenüber dieser Beanspruchung eine größere mechanische Festigkeit erreicht werden und der sonst nicht beobachtbare Fließdruck in Erscheinung treten.

Dagegen konnten BATESON und PRESTON [12] in neueren Messungen zeigen, daß die Zunahme der Zerreißfestigkeit nicht durch den Fadendurchmesser verursacht wird, sondern auf der verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herstellung der Fäden beruht, denn bei exakt gleichen Abkühlungsgängen war eine Zunahme nicht mehr vorhanden. Durch diese Messungen sind alle bisherigen nur auf die Dimension gegründeten Erklärungsversuche fraglich geworden.

2. Problemstellung

Angesichts dieser Widersprüche wurde in der vorliegenden Arbeit das Problem noch einmal und von einer ganz anderen Seite beleuchtet. Es soll der bisher nicht berücksichtigte Einfluß der Oberflächenschicht experimentell eingehend untersucht werden. Es sind nämlich alle bisherigen Versuche in gewöhnlicher Atmosphäre durchgeführt worden, bei der bekanntlich sämtliche Glassorten, auch Quarzglas, Wasser adsorbieren. Die Wassermoleküle diffundieren dabei ins Innere. Das Wasser an der Oberfläche adsorbiert Gase aus der Umgebung und auch Fette, die in sehr geringer Konzentration immer vorhanden sind.

JOFFÉ [13] beobachtete eine Erhöhung der Plastizität von Steinsalzkrystallen in Salzlösung. Eine

neuerer Arbeit von GÜNTHER und ERDMANN-JESNITZER [14] bringt quantitative Angaben über die Zunahme der Plastizität bei gleichzeitiger Abnahme der Festigkeit von Steinsalz durch umgebendes Wasser. Sie erklären diesen Einfluß mit der Annahme, daß das Wasser das Steinsalz an entstehenden Kerben löst

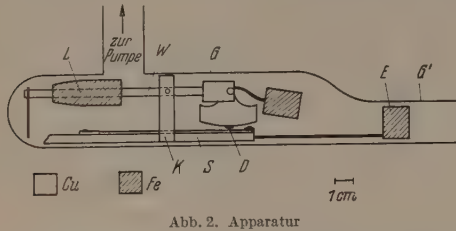


Abb. 2. Apparat

und das Steinsalz dann wieder auskristallisiert. BARNES [15] und andere Autoren vermuteten dagegen ein Mitwirken des in den Kristall an Fehlstellen eingelagerten Wassers.



Abb. 3. Spitze des Diamanten

Über den Einfluß einer umgebenden Wasseratmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften der Gläser liegen zahlreiche Messungen vor; immer führt das Wasser zu einer Erniedrigung der mechanischen Festigkeit [16]. Interessant ist auch, daß man im Hochvakuum an ausgeheizten Glasapparaturen nie langsame Sprünge beobachtet hat. (Bekanntlich treten in Glas langsame Sprünge mit einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Größenordnung cm/sec und schnelle mit 200 bis 300 m/sec [17] auf.)

Will man den Einfluß des in das Glas hineindiffundierten Wassers untersuchen, so kann man entweder die Wassermoleküle im Glas durch Abkühlen einfrieren, oder aber man entfernt das Wasser durch Ausheizen in einer wasserfreien Atmosphäre. Beim Ausfrieren kann man nicht entscheiden, ob nicht gleichzeitig die eventuell unter sehr hohem Druck vorhandene Beweglichkeit der glasbildenden Ionen eingefroren wird. Aus diesem Grund wurde die zweite Möglichkeit in dieser Untersuchung verfolgt. Die Glasprobe wurde im Hochvakuum ausgeheizt, da die Entfernung des abgegebenen Wassers und die Kontrolle des Wasserdampfdruckes wesentlich leichter ist

und andererseits durch Ausfrieren mit flüssiger Luft dieser Wasserdampfdruck sehr erheblich herabgesetzt werden kann. Dabei reicht die Wärmeleitung über die Halterung aus, die Probe auf die zum Ausheizen des Glases notwendige Temperatur zu bringen.

3. Versuchsdurchführung

Die verwendete Apparatur mußte sowohl das Ritzten der Glasprobe im Vakuum als auch das Ausheizen dieser Probe auf 500° C ermöglichen. In Versuchsaufbau wurden Glas in Luft und im Hochvakuum bei einem Druck kleiner als 10^{-7} Torr nach Anheizen der Probe mit einem Siliziumkarbidkristall geritzt. Auf Grund der hierbei gewonnenen Erfahrung wurde die abgebildete Apparatur gebaut (Abb. 2).

In dem Kupferblock K ist der Waagebalken drehbar gelagert. Auf der einen Seite dieses Waagebalkens ist der Diamant D montiert, auf der anderen Seite befindet sich das Laufgewicht L aus Eisen als Gegengewicht. Es konnte magnetisch von außen verschoben werden und so das Auflagegewicht zwischen 0 und 25 p variiert und beim Ausheizen der Diamant ganz von der Probe abgehoben werden. Der Diamant D war in Kupfer gefaßt, das auch bei einer Temperatur von 500° C einen festen Halt gab. Für die Ritzung wurde ein natürlicher, nicht angeschliffener Kristall verwendet. Die ritzende Spitze ist in Aufsicht in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Glasprobe wurde auf dem Schiffchen zwischen zwei Kupferbacken eingespannt. Durch das Eisenstückchen E konnte dieses Schiffchen ebenfalls von außen mit einem Magneten bewegt und so die Probe unter dem Diamanten verschoben werden. Geführt wurde das Schiffchen durch das Eisenstückchen in dem Glasrohr G' und in der Aussparung im Kupferblock K.

Die ganze Apparatur war in Jenaer Geräteglas eingeschmolzen, der Kupferblock K durch zwei Wolframstifte gegen Verschieben und mit vier Kupferstangen gegen Verkranten in dem Glasrohr G gesichert. Das Auswechseln der Glasprobe erfolgte durch Anblasen und Wiederverschmelzen des Glasrohres G. Dieses Verfahren ist zwar das einzig einwandfreie, für Massenversuche ist es allerdings etwas schwerfällig. Zum Evakuieren wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe mit Vorpumpe verwendet.

Um in der Apparatur einen bestimmten Wasserdampfdruck einstellen zu können, befand sich an der Vakuumanlage ein Wassergefäß. In dieses Gefäß ragte eine Kühlfalle, mit der durch Ausfrieren des Wasserdampfes mit flüssiger Luft das eingefüllte oder perldestillierte Wasser im Vakuum nochmals vor dem Einlaß in die Apparatur gereinigt werden konnte.

Vor Einlaß des Wasserdampfes wurde die Apparatur gegen die Pumpe abgesperrt und die zum Ausfrieren verwendete flüssige Luft entfernt. Zusätzlich zum Wasserdampfdruck war also immer noch der Sättigungsdampfdruck des Quecksilbers vorhanden. Das Quecksilber diffundiert jedenfalls nicht in das Glas hinein, so daß eine Störung des Versuches durch das Quecksilber von vornherein nicht zu erwarten ist. Dies wurde kontrolliert, indem einmal mit Pumpenkühlfalle, einmal ohne Pumpenkühlfalle geritzt wurde. Die Ritzspuren zeigten keinen Unterschied.

Die gesamte Apparatur wurde in einem Ofen auf 200°C erwärmt. Die Aufheizzeit betrug etwa 1 Std. Diese Temperatur wurde über 2 Std konstant gehalten. Der Gesamtdruck war hierbei kleiner als 10^{-3} Torr. Am Ende der Ausheizzeit wurde zusätzlich flüssige Luft ausgefroren, so daß der Wasserdampfdruck in der Apparatur, der allein für das Entweichen des Wassers aus dem Glase bestimmend ist, nur noch durch das von den nichtausgeheizten Glasilen zwischen Apparatur und Kühlfalle abdiffundierende Wasser gegeben war. Nachdem die Apparatur



Abb. 4. Ritzspur in Luft

vor 200°C abgekühlt war, wurde der Ofen entfernt und $1\frac{1}{2}$ Std bis zum Ritzten der Temperatursausgleich gewartet.

Als Glasproben wurden Mikroskopobjektträger verwendet, die in Streifen von 76 mm Länge und etwa 1 mm Breite geschnitten wurden. Dieses Glas besteht etwa 76% aus SiO_2 , 15% Na_2O und 9% CaO [18].



Abb. 5. Ritzspur im Vakuum

Es wurden 30 Versuchsreihen durchgeführt, die übereinstimmende Ergebnisse lieferten, die Bilder stellen herausgegriffene Beispiele dar.

4. Ergebnisse

Vor und nach jedem Ausheizen wurde die Stellung der Diamanten kontrolliert, indem eine nichtausgeheizte Probe in Luft geritzt wurde. (Da Kupfer 15mal so großen Ausdehnungskoeffizienten wie ein Diamant hat, war es denkbar, daß der Diamant seine Lage ändert.) Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 4) zeigt in 2500facher Vergrößerung eine feine, strichartige Ritzspur. Die Ritzspur ist frei von Brucherscheinungen. Es handelt sich um eine plastisch eingetragene Spur. Von der Probe wurde nach dem Verfahren von KÖNIG [19] ein Platinoxidabdruck hergestellt, der durch Verdampfen von Kohle nach ADLEY [20] verstärkt wurde.

Abb. 5 zeigt bei gleicher Vergrößerung die entsprechende Aufnahme einer Spur, die im Hochvakuum geritzt wurde, Abb. 6 ist die lichtmikro-

skopische Aufnahme einer solchen Spur. Diese Spur ist durch herausgesprengte Glasstücke gebildet. Sie ist wesentlich breiter als die Spitze des Diamanten, da die Sprünge an der Spitze des Diamanten beginnen und dann seitwärts laufen. Hier ist keine plastische Verformung zu erkennen.

Nachdem die beiden Enden der Probe im Hochvakuum geritzt worden waren, wurde in die Apparatur Wasserdampf von etwa 1 Torr eingelassen. Hat die

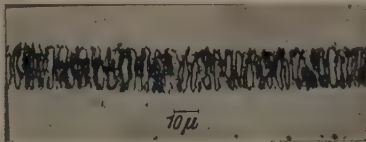


Abb. 6. Ritzspur im Vakuum

Probe eine bestimmte Zeit im Wasserdampf gestanden, wurden in verschiedenen Zeitabständen auf der gleichen Probe Ritzspuren angebracht. So konnte auf

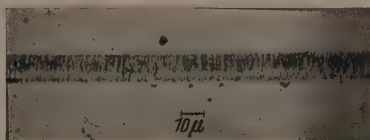


Abb. 7. Ritzspur im Wasserdampf, 1,5 min Einwirkzeit

einer Probe die Änderung der Ritzspur mit der Einwirkzeit des Wassers beobachtet werden, was in den folgenden Bildern gezeigt wird.



Abb. 8. Ritzspur im Wasserdampf, 6 min Einwirkzeit

Hat die Probe 1,5 min im Wasserdampf gestanden und wurde im Wasserdampf geritzt, so ist, wie in Abb. 7 zu sehen ist, die Ritzspur nicht wesentlich

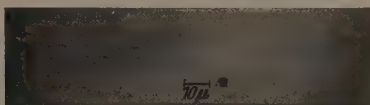


Abb. 9. Ritzspur im Wasserdampf, 30 min Einwirkzeit

gegenüber der in Abb. 6 verändert. Sie ist etwas schmaler, was auf eine Plastizität der obersten Schicht deutet. Aber nach 6 min Einwirken des Wasserdampfes und Ritzten im Wasserdampf erhält man bereits die plastische Spur der Abb. 8. Abb. 9 zeigt, daß nach 30 min diese plastische Spur noch ausgeprägter wird. Genau so sehen die Ritzspuren auf nichtausgeheizten Proben aus. Es ist also genügend Wasser beim Ritzten vorhanden. AINSWORTH [21] untersuchte die Mikrohärtigkeit durch Eindrücken eines Diamanten auch an frischen Glasoberflächen eine halbe Stunde nach ihrer Erzeugung in einer wasserhaltigen Atmosphäre. Er arbeitete also gerade unter diesen Bedingungen.

Beim Ritzten der Spur der Abb. 10 hat die Probe ebenfalls eine halbe Stunde im Wasserdampf gestanden, jedoch wurde im Gegensatz zu Abb. 9 vor

* Die Aufnahme wurde mit der elektronenoptischen Bank des Laboratorium H. SEEMANN aufgenommen.

dem Ritzen wieder evakuiert. Es treten erneut Brüche auf, die Plastizität ist wieder verschwunden. Um zu prüfen, ob dieser Unterschied immer auftritt, wurde nach 2 Std Einwirkzeit des Wasserdampfes nochmal einmal im Wasserdampf, einmal im Vakuum geritzt. Abb. 11 zeigt die im Wasserdampf geritzte Spur, Abb. 12 die im Vakuum. Beide Spuren sind plastisch eingepreßt. Nach dieser Zeit hat also das Glas so viel Wasser absorbiert, daß beim Ritzen kein Wasser mehr nachdiffundieren muß.

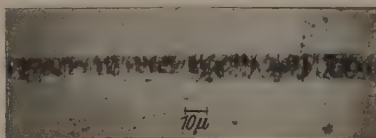


Abb. 10. Ritzspur im Vakuum, 30 min Einwirkzeit des Wasserdampfes

Um die Eindringtiefe des Diamanten zu messen, wurde mit derselben Probe von der Spur der Abb. 9 eine interferenzmikroskopische Aufnahme nach TOLANSKY angefertigt. Die Probe und eine Referenzplatte wurden mit Silber bis zu einer Durchlässigkeit von 3% bedampft und in Durchstrahlung mit der



Abb. 11. Ritzspur im Wasserdampf, 120 min Einwirkzeit

grünen Quecksilberlinie bei 120facher Vergrößerung die Linienverschiebung an der Ritzspur beobachtet. Abb. 13 ist die zweifache Nachvergrößerung des ersten

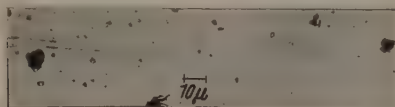


Abb. 12. Ritzspur im Vakuum, 120 min Einwirkzeit des Wasserdampfes

grünen Quecksilberlinie bei 120facher Vergrößerung die Linienverschiebung an der Ritzspur beobachtet. Abb. 13 ist die zweifache Nachvergrößerung des ersten



Abb. 13. Interferenzmikroskopische Aufnahme der Spur der Abb. 9

haltenen Bildes. Die Eindringtiefe beträgt hiernach 0,01 bis 0,04 μ . Von den Spuren, die durch Bruch entstehen, konnten keine Aufnahmen erhalten werden, da die Streuung an den Glassplitteln zu groß ist, und nur ein dunkler Streifen zu sehen ist.

5. Diskussion der Ergebnisse

Aus den oben beschriebenen Versuchen ersieht man, daß die plastische Verformung erst durch die Anwesenheit von Wasser im Glas und in der umgebenden Atmosphäre ermöglicht wird. Entfernt man das Wasser, tritt keine plastische Verformung mehr ein und die Oberfläche verhält sich spröde wie das kompakte Material.

Den Vorgang der plastischen Verformung hat man sich folgendermaßen vorzustellen:

Glas besteht aus einem Netzwerk von Kationen den sog. Glasbildnern, und Sauerstoff. Bei diesem Netzwerk ist im Gegensatz zu dem der Kristalle der Abstand der Atome und die Richtung der Bindung einem gewissen Bereich variabel. Die Dichte der Gläser ist immer kleiner als die der entsprechenden Kristalle. Der Raum ist also weniger ausgefüllt. Durch diese Lücken können in dieses Netzwerk zusätzliche Fremdatome eingelagert werden oder durch dieses Netzwerk hindurchdiffundieren.

Besonders auffällig ist die große Aufnahmefähigkeit von Wasser. KALLER [22] gibt für die Einlagerung des Wassers folgendes Schema an: Die hineindiffundierten Wassermoleküle werden dissoziiert, es entstehen Wasserstoffionen, die Alkaliatome ersetzen können und mit dem SiO_2 ein Wasserstoffglas bilden. Dieses Wasserstoffglas ist aus SiOH aufgebaut. In dieser Verbindung werden nun weitere Wassermoleküle angelagert. Es entstehen Riesenmoleküle aus $\text{SiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, was einem Kieselgel entspricht. Es besteht die Wechselwirkung



Diese Kieselgelschicht ist nun plastisch verformbar. Unter Druck findet obige Reaktion zusätzlich statt. Es wird, soweit vorhanden, weiteres Wasser von außen eingebaut. Das Wasser, das bereits im Glas eingelagert ist, kann tiefer in das Glas hineindiffundieren und so auch in tieferen Schichten eine plastische Verformung ermöglichen.

6. Das Polieren der Gläser

Auf Grund dieser Ergebnisse kann auch das Polieren der Gläser erklärt werden.

Beim Polieren der Gläser kommt der Gelschicht, die sich auf allen Gläsern befindet, auch auf Quarzglas, eine entscheidende Rolle zu, wie es bereits von den russischen Autoren [7], [8] vermutet wurde. Ihre Vorstellung, daß an den erhöhten Stellen die Gelschicht abgerissen und die sich neubildenden Gelschichten bis zur völligen Einebnung abgetragen werden, kann aber nicht zugestimmt werden. Stattdessen gelten für diese Gelschichten die Betrachtungen von SMEKAL über das Polieren der Gläser. Die Oberfläche des Glases wird erst durch das Wasser plastisch, wie SMEKAL es für das reine Glas annahm.

Beim Polieren wird also die plastische Oberfläche flächengelschicht eingeebnet, bis eine glatte Oberfläche entsteht.

Das Polieren sollte nur in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden, wie es normalerweise immer geschieht. Die Trockenpolitur kann nur zu gutem Erfolg führen, wenn das Glas bereits genügend Wasser absorbiert hat oder aber der Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre zum Bilden der Gelschicht ausreicht.

Zusammenfassung

Es wurde experimentell das Ritzen von Gläsern verglichen, wenn a) der Ritzvorgang in feuchter Atmosphäre, b) im Hochvakuum nach Ausheizen des Glases erfolgt. Es ergibt sich bei a) plastische Ver-

umung, bei b) rein sprödes Verhalten. Die Wiederherstellung der plastischen Verformbarkeit nach dem Aufheizen durch erneutes Zulassen von Wasserdampf folgte in einigen Minuten.

Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH möchte ich für das stete fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen tiefen Dank ausprechen.

Literatur: [1] KERKHOFF, F., R. SEELIGER u. W. WESTGAL: *Glastechn. Ber.* **22**, 261 (1955). — [2] PRESTON, F. W.: *Amer. Ceram. Soc.* **15**, 176 (1932). — [3] RYSCHKEWITSCH, J.: *Glastechn. Ber.* **20**, 166 (1942). — [4] KLEMM, W., u. H. SMEKAL: *Naturwiss.* **29**, 688 (1941). — [5] SMEKAL, H.: *Naturwiss.* **30**, 224 (1942). — *Glastechn. Ber.* **23**, 362 (1950). — Vortrag im Fachausschuß der DGG am 27. Okt. 1954. Mikrophotometrische und übermikroskopische Ergebnisse über die Mikroplastizität von Silikatgläsern. — [6] BRÜCHE, G., u. H. POPPA: *Z. angew. Phys.* **8**, 486 (1956). — [7] GRENDSCHTSCHIKOW, J. W.: *Sozialistischer Aufbau und Wissenschaft (UdSSR)* Nr. 2, S. 22, 1935. — [8] KATSCHALOW, N. N.: *Trh. Akad. der Wiss. UdSSR.*, Moskau-Leningrad 1946. — [9] OROWAN, E.: *Inst. Engineers a. Shipbuilders Scotland*

89, 165 (1945/46). — [10] GRIFFITH, A. A.: *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **221**, 163 (1920). — *Internat. Congr. for Appl. Mech.*, Delft 1924, S. 61. — [11] REINKOBER, O.: *Phys. Z.* **32**, 243 (1931) und zahlreiche neuere Arbeiten anderer Autoren an verschiedenen Glassorten. — [12] BATESON, S.: *Soc. Glass. Techn.* **37**, 302T (1953). — PRESTON, F. W.: *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **33** (1954). — [13] JOFFÉ, A., M. W. KIRPITSCHewa u. M. A. LEWITZKY: *Z. Physik* **22**, 286 (1924). — [14] GÜNTHER, F., u. F. ERDMANN-JESNITZER: *Z. Elektrochem.* **60**, 85 (1956). — [15] BARNES, R. B.: *Naturwiss.* **24**, 193 (1933). — [16] PRESTON, F. W.: *J. Appl. Phys.* **13**, 623 (1942). — BAKER, T. C., and F. W. PRESTON: *J. Appl. Phys.* **17**, 179 (1946). — SCHURKOV, S.: *Phys. Z. Sowjet.* **1**, 123 (1923). — [17] STANWORTH, J. E.: *Physical Properties of Glass*, S. 69–74. Oxford 1950. — [18] Diese Zusammensetzung wurde dem Artikel von E. BRÜCHE u. G. SCHIMMEL [*Z. angew. Phys.* **7**, 378 (1955)] entnommen. In der prinzipiellen Zusammensetzung wird sich das verwendete Glas nicht von dem untersuchten unterscheiden. — [19] HELWIG, G., u. H. KÖNIG: *Optik* **7**, 294 (1950). — [20] BRADLEY, D. E.: *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 65 (1954). — [21] AINSWORTH, L.: *J. Soc. Glass Techn.* **38**, 479, 501, 536 (1954). — [22] KALLER, A.: *Silikattechn.* **7**, 380 (1956).

Dipl.-Phys. PETER JOOS,
I. Physikalisches Institut der Universität München

Über serienmäßig hergestellte Bildwandler und die Möglichkeit der Charakterisierung ihrer Strahlungsverstärkerwirkung

Von P. GÖRLICH, A. KROHS, H.-J. POHL und G. ZERBST, Jena

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. August 1957)

Es besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Verwendung des Bildwandlers vielerorts beträchtliche Vorteile bietet, sei er als Bildtransformator oder als Lichtverstärker benutzt. In der Mikroskopie, für Kurzzeitmessungen, in der Astronomie, in der Spektroskopie und in der Medizintechnik hat der Bildwandler seine Bewährungsprobe bereits bestanden [1]. Viele Anwendungsmöglichkeiten des Bildwandlers warten noch auf ihre Erprobung. Man kann allerdings darüber erstaunt sein, daß trotz der nachgewiesenen Vorteile kaum Seriengeräte, mit Bildwandlern begückt, zu haben sind, wenn man Geräte mit Röntgenbildwandlern nicht in die Betrachtung einbezieht. Wir gingen von dem Gedanken aus, daß Fortschritte in der Verwendung von Bildwandlern dann erzielt werden, wenn serienmäßig hergestellte Rohre verschiedener Typen verfügbar sind. Die Entwicklung von zunächst drei Typen (BW 55, BW 55 S und BW 30 QS), die nunmehr serienmäßig hergestellt werden, schien uns daher sinnvoll.

Kathodenfragen

Der BW 55 besitzt eine Cäsiumoxydphotokathode, hingegen der BW 55 S eine Cäsium-Antimon-Photokathode. Die spektralen Verteilungen beider Kathodenarten sind hinreichend bekannt. Bei unseren Überlegungen über die Charakterisierung der Bildwandler beachteten wir jedoch, daß die spektralen

Verteilungen bezogen auf gleiche Energie von denen auf gleiche einfallende Photonenzahl bezogenen verschieden sind [2].

Im integralen Licht (2850° K) ergeben sich folgende Werte:

Type	Maximale Empfindlichkeit der Kathode $\mu\text{A/lm}$	Mittlere Empfindlichkeit der Serie $\mu\text{A/lm}$	Rotanteil (Schottfilter UG 8,2 mm) %
BW 55	~40	~20	~25
BW 55 S bzw. BW 30 QS	~70	~30	—

Um zu einer Definition der Verstärkung eines Bildwandlers zu kommen, muß man, wie erwähnt, die Quantenausbeute messen. In der Literatur ist dieser Umstand nicht immer beachtet worden und die Empfindlichkeit in $\mu\text{A/lm}$ zur Definition benutzt worden. Zwischen der Quantenausbeute und der Empfindlichkeit in $\mu\text{A/lm}$ besteht naturgemäß kein strenger Zusammenhang. Zwei Photokathoden können wohl bei einer Wellenlänge λ_1 die gleiche Quantenausbeute besitzen, brauchen aber bei unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeitsverteilung nicht die gleiche integrale Empfindlichkeit in $\mu\text{A/lm}$ aufzuweisen. Die Abb. 1 gibt den Sachverhalt wieder. Für eine Anzahl von Kathoden ist die Quantenausbeute bei 440 m μ über die integrale Empfindlichkeit in $\mu\text{A/lm}$ so aufgetragen, daß jeder Punkt eine Kathode charakterisiert. Die eingezeichnete mittlere Gerade kann als Richtwert für die Quantenausbeute bei 440 m μ für eine Cäsium-Antimon-Kathode bestimmter Empfindlichkeit in $\mu\text{A/lm}$ betrachtet werden. Als Proportionalitätsfaktor

¹ Die Typenbezeichnung wählen wir entsprechend den Typenbezeichnungen für unsere lichtelektrischen Empfänger (Photokathoden und Vervielfacher). BW = Bildwandler, 55 bzw. 30 mm nutzbare Photokathode, S = Spezialkathode (Cäsium-Antimon-Kathode), Q = Rohr für UV. Typenbezeichnung BW 55 S deutet auf Benutzung einer Cäsiumoxydkathode hin.

ergibt sich für den betrachteten Fall

$$C_{440}^{\text{CsSb}} = 0,4 \frac{\text{Elektronen/Quant}}{\mu\text{A/lm}}$$

Ob zwischen der Quantenausbeute und der integralen Empfindlichkeit eine andere Beziehung als die angenommene lineare besteht, vermag man nur durch Messung einer größeren Anzahl von Photokathoden zu entscheiden. Physikalisch ist diese Frage natürlich nicht interessant.

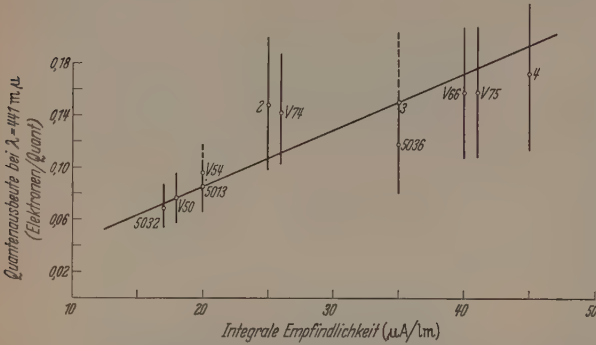


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute bei $\lambda = 441 \text{ m}\mu$ von der integralen Empfindlichkeit für Sb—Cs-Kathoden

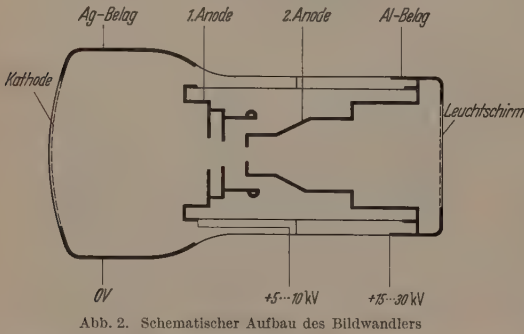


Abb. 2. Schematischer Aufbau des Bildwändlers



Abb. 3. Die ungesockelten Bildwandlerrohre, links BW 30 QS, rechts BW 55

Abmessungen und elektronenoptisches System

Der schematische Aufbau der Bildwandlertriode ist aus Abb. 2 zu ersehen, während die Abb. 3 eine Vorstellung vom Aussehen der ungesockelten Rohre geben soll (links in der Abbildung BW 30 QS, rechts BW 55 bzw. BW 55 S). Als Abmessungen und Betriebsdaten sind gewählt:

Abmessungen und Betriebsdaten	BW 55 bzw. BW 55 S	BW 30 QS
Ø Kathodenkolben (mm)	80	80
Ø Leuchtschirmkolben (mm)	60	60
Länge (mm)	160	160
Nutzbarer Kathodendurchmesser (mm)	55	30
Elektronenoptische Abbildung	1:0,6	1:0,6
Ø Leuchtschirmbild (mm)	~33	~18
Krümmungsradius der Kathode (mm)	110	110
Spannungsverhältnis	1:2	1:2
Maximalspannung (kV)	30	30

Der BW 30 QS besitzt notwendigerweise ein Quarzfenster. Das Aufbringen des Quarzfensters erfolgt nach dem von uns entwickelte Verfahren [3]; die 17 Zwischengläser befinden sich zwischen Pumpstutzen und Kathodenfenster (vgl. Abb. 3, links).

Die Bildwandlertriode stellt ein elektronenstatistisches Immersionssystem dar. Im elektronenoptischen Strahlengang treten keine freien Glasflächen auf. Die Kontaktgabe zur Anode erfolgt über eine Feder, die sich an den Aluminiumbelag anlegt.

Die Lichtverstärker-Wirkung eines Bildwändlers kann auf zweierlei Weise hervorgerufen werden:

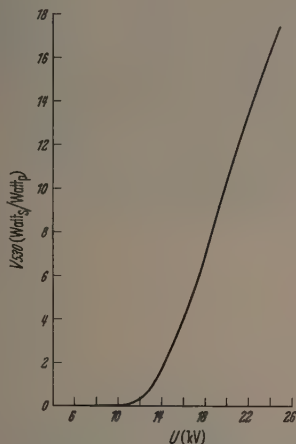
a) Eine Verstärkung des Lichtstromes (Intensität) kann auf Grund der Energiezufuhr an die Elektronen erfolgen, allerdings nicht in beliebigen Maße, weil der Bildwandler nur bis zu einer maximalen angelegten Gesamtspannung spannungsfest sein kann. Die Ausbeute des Leuchtschirmes ist von der Energie der auftretenden Elektronen in nichtlinearer Weise abhängig. Abb. 4 zeigt die von uns an einem Bildwandler mit Cäsium-Antimon-Kathode gemessene Abhängigkeit. Über die Gesamtspannung U in kV ist der Verstärkungsfaktor V_{530}^{CsSb} (für die Wellenlänge $530 \text{ m}\mu$) in $\text{Watt}_{\text{sekundär}}/\text{Watt}_{\text{primär}}$ aufgetragen. Wir befinden uns mit dieser Messung in Übereinstimmung mit anderen Autoren [4]. Unser Leuchtschirm trägt, wie üblich, eine metallische Schicht auf der Elektroneneintrittsseite, um Aufladungen und optische Rückkopplung zu vermeiden.

b) Eine Verstärkung der Leuchtdichte (Strahlungsdichte) läßt sich insofern durch das elektronenoptische System hervorrufen, als eine elektronenoptische Verkleinerung in unserem Falle von 1:0,6, statt eine solche hervorruft. In unserem Falle ergibt sich eine Verstärkung der Leuchtdichte um den Faktor 2,8.

Leuchtschirmfragen

Naturgemäß ist die Kenntnis der Streuindikatritz des Bildwändlers von Interesse. Man darf annehmen, daß die Leuchtstoffschicht selbst als reiner cos-Strahler (Lambert-Strahler) wirkt (vgl. Abb. 5, Kurve a). Für die Indikatritz des Bildwändlers ist alsdann entscheidend, wie der optische Kontakt zwischen Leuchtstoffschicht und Abschlußglasplatte beschaffen ist. Tritt beispielsweise kein Sprung in Brechungsindex auf, so wird die Totalreflexion an der Fläche Glas—Luft eine Verzerrung der Indikatritz hervorrufen (berechnete Kurve b in Abb. 5). Um den Sach-

erhalt zu ermitteln, wurde die Streuindikatrix experimentell festgestellt. Ein Empfänger (Selenphotoelement) mit einer wirksamen Empfängerfläche von 15 mm wurde zu diesem Zwecke auf einem Halbkreis von 80 mm Radius um das Schirmbild herumgeführt. In *kurve c* der Abb. 5 sind die erhaltenen Meßwerte eingetragen. Man darf aus dem Resultat schließen, daß zwischen Leuchtstoff und Glas kein optischer Kontakt orhanden ist.



bb. 4. Der Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von der Bildwandler-Gesamtspannung

Die spektrale Verteilung der Strahlung des Leuchtschirmes wurde mit Monochromator und Photoelektronenvervielfacher gemessen. Die Abb. 6 und 7 ermitteln das Meßergebnis. Der Abb. 7 entnehmen

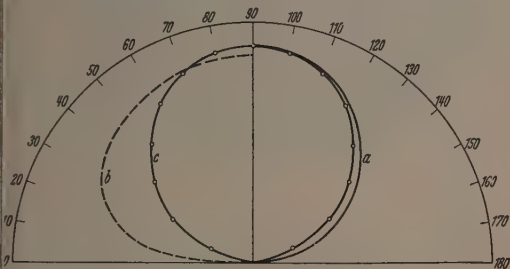


Abb. 5. Bildwandlerleuchtschirm — Indikatrix

ir, daß der von uns verwendete Leuchtstoff¹ in bezug auf die Augenempfindlichkeitskurve $V(\lambda)$ befriedigend gut strahlt. Das Maximum seiner spektralen Verteilung liegt bei 554 m μ . Für visuelle Beobchtung ist dieser Leuchtstoff gut geeignet.

Bestimmung des Verstärkungsfaktors

Soweit der Bildwandler als Lichtverstärker im sichtbaren Spektralbereich visuell benutzt wird, ergeben sich keine sonderlichen Schwierigkeiten in bezug auf die Definition der Bildwandlerempfindlichkeit, ebenso dann nicht, wenn man einen photographischen Gewinnfaktor unter Benutzung des Bildwandlers erstrebt [5]. Um aber die Charakterisierung des Bildwandlers allgemein durch eine Konstante zu reichen, wenn der Bildwandler als Strahlungstrans-

formator und -verstärker wirkt, muß man die Empfindlichkeitsangabe durch ein Verhältnis der sekundären (also vom Leuchtschirm abgestrahlten) Energie in Watt bzw. die sekundär erhaltene Zahl der Photonen zu der primären (also auf die Photokathode fallenden) Energie ebenfalls in Watt bzw. zur primären Zahl der Photonen angeben. Dazu benötigt man die Kenntnis der spektralen Verteilung der Quantenausbeute, die die Photokathode besitzt, $\eta_K(\lambda)$, der Betriebsspannung U und des Wirkungsgrades des Leuchtschirmes $\eta_L(U)$. Nur eine solche Definition einer Bildwandlerkonstante enthält alle Spezialfälle und man

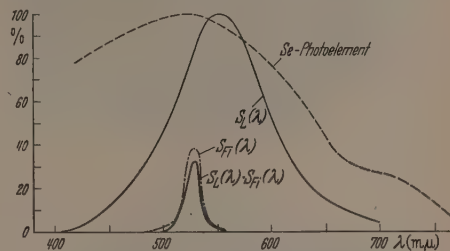


Abb. 6. Spektrale Verteilungen von Se-Photoelement, Leuchtschirm und I-Filter sowie deren Produkt

vermag aus dieser Konstanten alle Eigenschaften des Bildwandlers zu errechnen, die für eine spezielle Anwendung wichtig sind.

Zur Messung der Photonen- bzw. Energieverstärkung wählten wir von verschiedenen Möglichkeiten die folgende Methode:

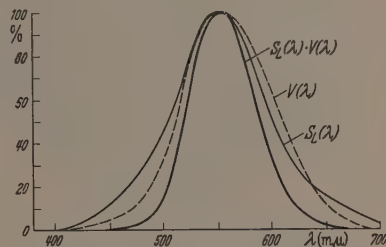


Abb. 7. Spektrale Verteilungen von Augenempfindlichkeit und Leuchtschirmstrahlung sowie deren Produkt

Aus dem Spektrum der Strahlung einer Glühlampe wird mittels eines I-Filters F_1 ein Bereich von 8 m μ Halbwertsbreite um $\lambda = 530$ m μ herausgefiltert und zur Auslösung von Elektronen auf einer definierten Fläche der Photokathode benutzt. Die einfallende Strahlungsleistung N_1 wird mit einem Selenphotoelement gemessen. Ist I_1 der gemessene Photoelementstrom und bedeutet k die Empfindlichkeit des Photoelementes in $\mu A/Watt$, so gilt

$$I_1 = k N_1. \quad (1)$$

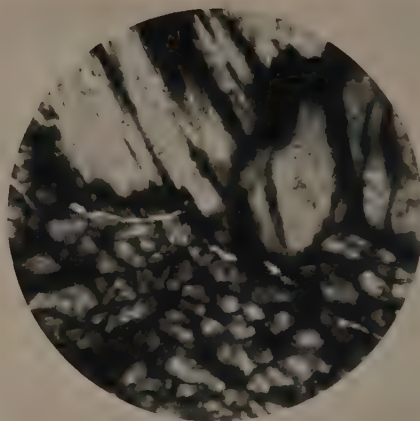
Um die vom Leuchtschirm emittierte Strahlungsleistung N_2 zu ermitteln, wird zunächst im Abstand a vom Leuchtschirm mit dem gleichen Selenphotoelement (Radius ρ) durch ein mit dem Filter F_1 identisches Filter F_2 hindurch ein Strom als Maß für die Strahlungsleistung n_2 aufgenommen, wofür gilt

$$i_2 = k n_2 = k \int_0^{\theta_1} \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho} S_L(\lambda) S_{F_1}(\lambda) D_L(\vartheta) \sin \vartheta d\lambda d\vartheta d\varphi. \quad (2)$$

¹ Typ E 5 grün, VEB Leuchtstoffwerk, Bad Liebenstein.



a

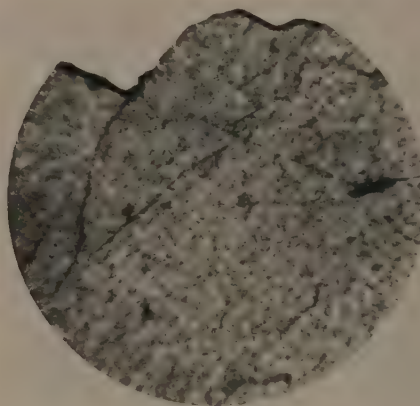


b

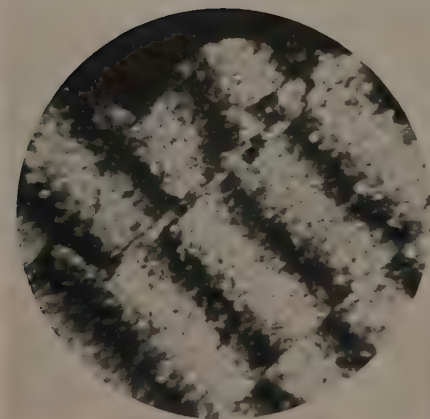
Abb. 8a u. b. Manganit von Ilfeld/Harz (Hellfeld — Durchlicht). a) $d = 64 \mu$, $\lambda_{\max} = 762 \text{ m}\mu$. b) $d = 64 \mu$, $\lambda_{\max} = 1001 \text{ m}\mu$



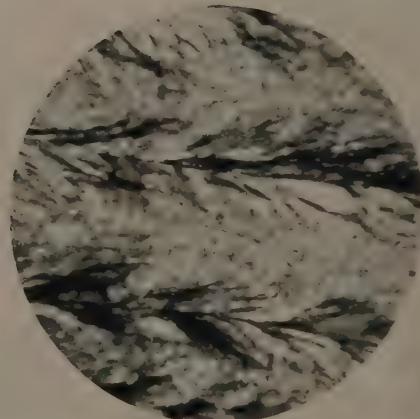
a



b



c



d

Abb. 9a—d. Wolframit von Chicote/Bolivien (Hellfeld — Durchlicht). a) $d = 62 \mu$, $\lambda_{\max} = 546 \text{ m}\mu$, $\parallel (010)$. b) $d = 62 \mu$, $\lambda_{\max} = 822 \text{ m}\mu$, $\parallel (010)$. c) $d = 62 \mu$, $\lambda_{\max} = 822 \text{ m}\mu$, polarisiertes Licht, Nicols +. d) $d = 295 \mu$, $\lambda_{\max} = 902 \text{ m}\mu$, $\perp (001)$

dann läßt sich I_2 (und damit N_2) durch Integration der Gleichung

$$I_2 = k N_2 = k \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} S_L(\lambda) D_L(\vartheta) \sin \vartheta d\lambda d\vartheta d\varphi \quad (3)$$

geben. Unter Berücksichtigung von $D_L(\vartheta) = \cos \vartheta$ lassen sich die einzelnen Integrationen durchführen,

$$\left. \begin{aligned} I_2 &= k N_2 = k 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \int_{\lambda} S_L(\lambda) S_{Fi}(\lambda) d\lambda \\ &= k \pi [\sin^2 \vartheta]_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{\lambda} S_L(\lambda) S_{Fi}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

und

$$I_2 = k N_2 = \pi k [\sin^2 \vartheta]_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{\lambda} S_L(\lambda) d\lambda. \quad (5)$$

Durch Eliminierung von k aus (4) und (5) wird

$$I_2 = \frac{\int_{\lambda} S_L(\lambda) d\lambda}{\sin^2 \vartheta \int_{\lambda} S_L(\lambda) S_{Fi}(\lambda) d\lambda} i_2 \quad (6)$$

halten. Aus der Abb. 6 kann man die Lage der Halterdurchlässigkeit gegenüber der spektralen Verteilung des Leuchtschirmes und der des Selenphotoelementes ersehen.

Der Verstärkerfaktor V wird bestimmbar aus

$$V = \frac{N_2}{N_1} = \frac{i_2}{i_1} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\int_{\lambda} S_L(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda} S_L(\lambda) S_{Fi}(\lambda) d\lambda}. \quad (7)$$

Nach Einsetzen der numerischen Werte $a = 220$ mm, $b = 14$ mm, $U = 25$ kV, $i_2 = 11$ Skt und $I_1 = 3080$ Skt ergibt sich

$$\tan \vartheta = 0,064 \approx \sin \vartheta$$

und als Korrekturfaktor für den Raumwinkel

$$\frac{1}{\sin^2 \vartheta} = 2,5 \cdot 10^2.$$

Aus Abb. 6 entnimmt man

$$\frac{\int_{\lambda} S_L(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda} S_L(\lambda) S_{Fi}(\lambda) d\lambda} = 19,4,$$

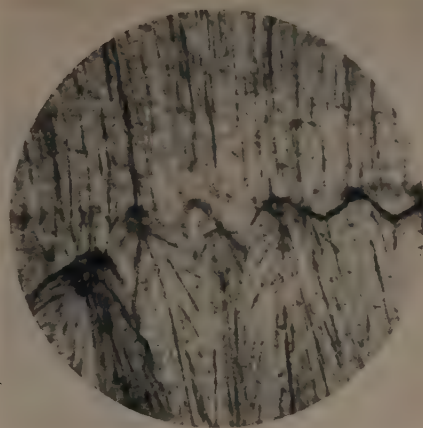
daß sich die Verstärkung zu

$$V_{530} = 17,5 \pm 2$$

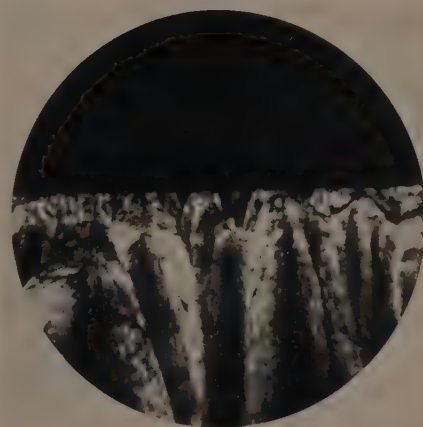
berechnet. Die elektronenoptische Verkleinerung bringt zusätzlich noch eine 2,8fache Erhöhung der Leuchtdichte.

Die Verstärkung ist der Quantenausbeute direkt proportional. Durch Berücksichtigung der spektralen Verteilung der Quantenausbeute kann die Verstärkung auf alle Wellenlängen, für die die Kathode empfindlich ist, umgerechnet werden.

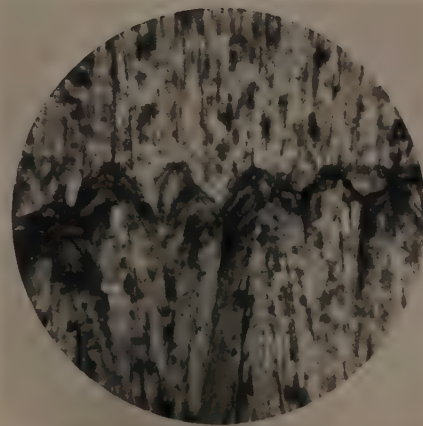
Wir glauben, daß die Unbequemlichkeit unserer Methode zur Bestimmung der Bildwandlerkonstanten durch gerechtfertigt wird, daß dem so definierten Verstärkungsfaktor eine große Aussagekraft zukommt. Man kann z.B. ohne Schwierigkeiten berechnen, wieviel Lumen vom Leuchtschirm pro einfallende Strahlungsleistung emittiert werden. Das Verhältnis der



a



b



c

Abb. 10a–c. Brauneisenerz von Auerbach/Bayern (Hellfeld – Durchlicht). a) $d = 23 \mu$, $\lambda_{\max} = 902 \text{ m}\mu$. b) $d = 23 \mu$, $\lambda_{\max} = 902 \text{ m}\mu$, polarisiertes Licht, Nicols + (Dunkelstellung). c) $d = 23 \mu$, $\lambda_{\max} = 902 \text{ m}\mu$, polarisiertes Licht, Nicols + (Hellstellung)

vom Auge bewerteten Strahlungsleistung zur insgesamt emittierten Strahlungsleistung des Leuchtschirmes mit der spektralen Verteilung nach Abb. 7

beträgt

$$A = \frac{\int S_L(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{M \int S_L(\lambda) d\lambda} = 4,36 \cdot 10^2 \frac{\text{lm}}{\text{Watt}}$$

mit $M = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ Watt/lm}$. Der Bildwandler hat somit für $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ eine Empfindlichkeit von

$$E_{530} = V_{530} A \text{ lm/Watt} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ lm/Watt.}$$

Bemerkungen zur Anwendung der Bildwandler

Um den Beweis für die Brauchbarkeit der Bildwandler in der Mikroskopie zu führen, geben wir noch einmal Beispiele, die mit Hilfe eines BW 55 erhalten sind¹, in den folgenden Abbildungen wieder [6]. In Abb. 8 wird Manganit von Ilfeld/Harz ($d = 64 \text{ m}\mu$) im Hellfeld-Durchlicht für $\lambda_{\text{max}} = 762 \text{ m}\mu$ (a) und für $\lambda_{\text{max}} = 1001 \text{ m}\mu$ (b) gezeigt, in Abb. 9 Wolframit von Chicote/Bolivien ($d = 62 \text{ m}\mu$ Bilder a, b und c; $d = 295 \text{ m}\mu$ Bild d) im Hellfeld-Durchlicht für $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ m}\mu$ (a), $\lambda_{\text{max}} = 822 \text{ m}\mu$ (b), $\lambda_{\text{max}} = 822 \text{ m}\mu$ im polarisierten Licht (Nicols gekreuzt) (c) [alle Aufnahmen $[(010)]$ und $\lambda_{\text{max}} = 902 \text{ m}\mu$ $[[001]]$] (d) und in Abb. 10 Brauneisenerz von Auerbach/Bayern ($d = 23 \text{ m}\mu$) im Hellfeld-Durchlicht für $\lambda_{\text{max}} = 902 \text{ m}\mu$ (a), für $\lambda_{\text{max}} = 902 \text{ m}\mu$ im polarisierten Licht (Nicols gekreuzt, Dunkelstellung) (b) und für $\lambda_{\text{max}} = 902 \text{ m}\mu$ im polarisierten Licht (Nicols gekreuzt, Hellstellung) (c). In gleicher Weise lassen sich auch Aufnahmen im UV mit dem Bildwandler erzielen².

Wir glauben, daß mit der Benutzung von Bildwandlern in der Mikroskopie ein Gebiet wirkungsvoll bearbeitet werden kann, nämlich das der Kurzzeit-Mikrokinematographie im Wellenlängenbereich von ~ 800 bis herunter zu $200 \text{ m}\mu$. Als Kurzzeitverschluß wurde der Bildwandler bereits erfolgreich eingesetzt, so daß die Kombination mit dem Mikroskop keine unüberwindbaren technischen Probleme enthalten sollte. Möglich ist auch die gelegentliche Anwendung der Impuls-Belichtung, wodurch sich naturgemäß der Einsatz des Bildwandlers als Kurzzeitverschluß erübrigt. Im letzteren Falle wirkt er dann nur als Strahlungstransformator und -verstärker.

Auch kann man an die Anwendung speziell der UV-Bildwandler als Ersatz der bisher in der UV-Mikroskopie üblichen Sucher, die aus Uranyl- bzw. Uviolglas bestehen, denken. Mit einem der ersten Exemplare des Typs BW 30 QS wurden orientierende Messungen durchgeführt, die aber bereits einen Vergleich zwischen der Leuchtdichte einer Uviolglasplatte

und des Bildwandlers zuließen. Bei gleicher einfallender UV-Intensität ließ sich mit dem Bildwandler (20 kV) eine um den Faktor 50 höhere Leuchtdichte erzielen. Ein solcher Leuchtdichtegewinn, den wir in den minimalsten ansehen dürfen, ist für die Schonung der UV-bestrahlten Objekte wegen der Möglichkeit der Dosisverringerung bereits außerordentlich interessant. Des weiteren führte uns der gemessene Leuchtdichtegewinn zur Verwirklichung des Dreifarben-UV-Wandlers, über den gesondert berichtet werden wird.

Eine interessante Anwendung des Bildwandlers eröffnet sich auch auf dem Gebiet der infraroten Spannungsoptik. Durch dichroitische Einfärbung von Folien aus Polyvinylalkohol mit anschließender Orientierung und geeigneter Temperaturbehandlung gelang uns die Herstellung von Infrarot-Polarisationsfolien im Bereich von $0,6$ bis $2,8 \text{ m}\mu$ und $3,5$ bis $6,5 \text{ m}\mu$ [7]. Zur Infrarot-Spannungsprüfung werden die zu untersuchenden, nur ultrarot durchlässigen Proben zwischen zwei gekreuzte Infrarot-Polarisationsfolien in den Strahlengang gebracht. Die Betrachtung der infraroten Spannungsbilder erfolgt mit einem Bildwandler BW 55. Zerreißvorgänge in Kunststoffen wie Reil und Decelith und andere entsprechende Vorgänge lassen sich auf diesem Wege bequem verfolgen.

Für die Unterstützung bei der Entwicklung und Herstellung der Bildwandler und bei der Durchführung der umfangreichen Messungen haben wir die Herren FRIEL, SCHLÖHLEIN, WEISE und WOLF zu danken.

Zusammenfassung

Es wird über die für eine Serienproduktion entwickelten Bildwandlertypen BW 55, BW 55 S und BW 30 QS berichtet. Um die Bildwandler in ihrer Leistung zu charakterisieren, wird eine Bildwandlerkonstante, der Verstärkungsfaktor, definiert. Schließlich wird über die Benutzung der Bildwandler in der Mikroskopie und Spannungsoptik diskutiert.

Literatur: [1] Vgl. zus. Lit. z. B. bei GÖRLICH, P.: Die Anwendung der Photozellen, S. 305–322, Leipzig 1954; Festschrift Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1956, S. 117; ECKART, Elektronenoptische Bildwandler und Röntgenbildverstärker, S. 132–159, Leipzig 1956. — [2] GÖRLICH, P., A. KROHS, H.-J. POHL u. L. SCHMIDT: Exp. Techn. d. Phys. 5, 1 (1957). [3] GÖRLICH, P., u. A. KROHS: Vakuum-Techn. 5, 12 (1956). [4] Vgl. zus. Übersicht v. ARDENNE, M.: Tabellen Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Bd. 1, S. 166, 1956. — [5] Vgl. MANDEL, L.: J. Sci. Instrum. 32, 405 (1955). [6] Vgl. dazu auch GÖRLICH, P.: Wiss. Ann. 5, 724 (1956). [7] Erster Bericht von L. DRECHSEL auf der Arbeitstagung Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoffe in Erfurt, Okt. 1957; Jenaer Jahrbuch 1958 I (im Erscheinen).

Prof. Dr. P. GÖRLICH, Dr. A. KROHS,
Dipl.-Phys. H.-J. POHL u. Dipl.-Phys. G. ZERBST
Jena, Humboldtstr. 26

¹ Für die Anfertigung der Aufnahmen haben wir Herrn Dr. GAUSE und seinen Mitarbeitern (Mikro-Lab A) zu danken.

² Eine ausführliche Veröffentlichung über die Anwendung der entwickelten Bildwandlertypen in der Mikroskopie ist in Vorbereitung.

Berichte

Anwendungen und Ergebnisse der photoelektrischen Registrierung von Raman-Spektren

Von JOSEF BRANDMÜLLER und HERIBERT MOSER

Mit 24 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1957)

In einer früheren Arbeit haben in dieser Zeitschrift die Verfasser [29] über Anordnungen zur photoelektrischen Registrierung von Raman-Spektren berichtet. Inzwischen sind uns weitere Arbeiten, die apparative Fragen behandeln, bekannt geworden: MICHEL und DUYCKAERTS [79], [80], KORTUM und MATER [64], MAVIS, LAWRENCE, ROYER und STAMM [44], BOBOTITSCH und GUREWITSCH [22], [23], BOBOWITSCH und TOWAROW [25] und LONG, MILNER und THOMAS [70]. In dieser Arbeit soll über die mit der photoelektrischen Methode erzielten Ergebnisse berichtet werden.

A. Definition und Messung der Intensität von Raman-Linien

Schon kurz nach der Entdeckung des Raman-Effekts wurde die Frage einer Messung der Intensität der Raman-Linien als vordringliches Problem erachtet. Für die theoretische Erörterung des Effekts waren genaue Werte des Depolarisationsgrades erforderlich und die Anwendung der Raman-Spektroskopie auf die quantitative Analyse verlangte Intensitätsangaben, die repräsentativ und unabhängig für alle Apparaturen gelten sollten.

So lange die Spektren photographisch registriert wurden, konnten die Ansprüche wegen der durch diese Methode ganz allgemein gegebenen Fehlergrenze nicht allzu hoch gestellt werden. Man findet deshalb in der älteren Literatur nur mehr oder weniger rohe Intensitätsangaben, welche meist nur visuell aus der Schwärzung der Raman-Linien geschätzt wurden. So werden oft die Linien eines Spektrums in der Skala von 0 (gerade noch sichtbar) bis 10 (stärkste Linien) angegeben.

Die apparative Entwicklung der photoelektrischen Registrierung brachte auf dem Gebiet der Intensitätsmessung wesentlich verbesserte Voraussetzungen gegenüber der photographischen Methode. Es sind dies vor allem ein wesentlich erweiterter Linearitätsbereich, der Wegfall der umständlichen und mit großen Fehlern behafteten Umrechnung der Schwärzung auf die Intensität und die bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die neue und sehr exakte Möglichkeit der Intensitätsmessung brachte aber zugleich neue grundsätzliche Probleme, die bei den bisherigen Intensitätsmessungen von Raman-Linien weitgehend unberücksichtigt geblieben waren. Es sind dies die Fragen:

1. wie die Intensität einer Raman-Linie definiert werden soll und

2. wie weit diese Definition durch die Messung dann realisiert werden kann, d.h. welche neuen systematischen Fehler und Abweichungen die Genauigkeit der photoelektrischen Intensitätsmessung einschränken bzw. welche Korrekturen apparativ und rechnerisch angebracht werden können.

I. Die „Intensität der Raman-Linien“

1. Definitionen

Betrachtet man eine Raman-Linie als Intensitätsfunktion¹ der Wellenzahl, also $i = i(\nu)$ (Abb. 1), so ist es naheliegend, das Integral dieser Funktion

$$J^* = \int_0^\infty i(\nu) d\nu \quad (1)$$

als „absolute integrierte Intensität“ dieser Linie zu definieren. Diese Intensität ist unabhängig von allen Einflüssen der Apparatur, die nur eine lichtverteilende Wirkung haben, das sind

1. die Verteilung der Energie der Erregerlinie,
2. die Beugung,
3. die Lineardispersion und
4. die Prismen-Winkeldispersion des Spektralapparats.

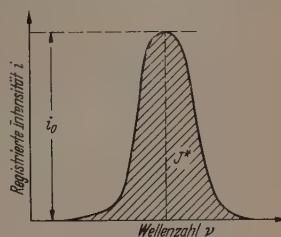


Abb. 1. Zur Intensitätsdefinition

Alle diese Einflüsse geben lediglich eine Änderung des Profils, jedoch nicht der absoluten integrierten Intensität J^* der Linie, solange die Auflösung der Apparatur ausreicht, die Linie vom Untergrund und von Nachbarlinien zu trennen.

Dagegen wird J^* verändert, wenn durch apparative Einflüsse eine lichtschwächende Wirkung erzeugt wird, oder wenn es nicht gelingt durch Standardisierung der Raman-Lampe eine gleichbleibende Ausstrahlung der betreffenden Raman-Linie in allen Apparaturen zu erreichen. Eine solche weitgehende Standardisierung ist jedoch praktisch nicht durchzuführen. Dagegen hat sich eine Teillösung des Problems weitgehend durchgesetzt: Man bezieht die absolute integrierte Intensität der Raman-Linien auf eine mit derselben Apparatur unter denselben Bedingungen gemessene Standardintensität J_s^* und erhält so die „relative integrierte Intensität“:

$$J = \int_0^\infty i(\nu) d\nu / J_s^* \quad (2)$$

Auf diese Weise werden alle Einflüsse eliminiert, die sich proportional auf beide Linienintensitäten auswirken. Das sind

1. die Lichtstärke der Raman-Lampe und die Ausleuchtung des Spektrographen,
2. die Breite und Höhe des Eingangs- und Ausgangsspalts des Spektralapparats und
3. die Lichtstärke des Kollimators.

¹ Bei der photoelektrischen Registrierung wird die Lichtleistung, nicht die Intensität, gemessen. Trotzdem wird in diesem Bericht, dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend, der Ausdruck „Intensität“ im Sinne von Lichtleistung gebraucht.

Die Unabhängigkeit von der Lichtstärke der Apparatur ist nach der Definition von J klar. Die Abhängigkeit der relativen integrierten Intensität von den Spaltbreiten wurde von BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31] am CCl_4 -Spektrum untersucht. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse ihrer Messungen wieder.

Tabelle 1. Nach BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31]

a) Abhängigkeit der relativen integrierten Intensitäten vom Eingangsspalt s_1 (bezogen auf CCl_4 314 cm^{-1} , Ausgangsspalt $s_2 = 46 \mu \sim 6 \text{ cm}^{-1}$).

$s_1 [\mu]$	$\Delta \nu [\text{cm}^{-1}]$ = +458	+314	+218	0 (Hge)	-218	-314	-458	-762/790
17,5	0,14	0,26	0,33	206	0,86	1,00	1,25	0,86
42,5	0,15	0,25	0,32	199	0,93	1,00	1,21	0,95
67,5	0,13	0,25	0,34	192	0,82	1,00	1,18	0,78
92	0,13	0,24	0,34	206	0,83	1,00	1,23	0,89

b) Abhängigkeit der relativen integrierten Intensitäten vom Ausgangsspalt s_2 (bezogen auf CCl_4 314 cm^{-1} , Eingangsspalt $s_1 = 17,5 \mu$).

$s_2 [\mu]$	0,13	0,25	0,34	206	0,86	1,00	1,29	0,89
7	0,13	0,25	0,35	208	0,86	1,00	1,29	0,89
17	0,12	0,26	0,32	207	0,87	1,00	1,20	0,86
27	0,13	0,25	0,32	202	0,86	1,00	1,18	0,82
36	0,13	0,28	0,34	210	0,90	1,00	1,26	0,88
46	0,14	0,26	0,33	206	0,86	1,00	1,25	0,86
76	0,14	0,27	0,36	210	0,87	1,00	1,24	0,85
100	0,14	0,27	0,34	194	0,84	1,00	1,17	0,85

Von unsystematischen Schwankungen abgesehen, ist J von den Spaltbreiten weitgehend unabhängig. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß relativ zur Standardlinie von jeder Linie derselbe Anteil des emittierten Lichts durch den Eingangsspalt in den Spektrographen gelangt. Da aber die absolute integrierte Intensität von der Lineardispersion unabhängig ist, registriert auch der Ausgangsspalt gleiche absolute integrierte Linienintensitäten in Registrierkurven gleicher Fläche.

Anders wäre dies bei einem *kontinuierlichen* Spektrum, das in verschiedener Lineardispersion bei konstantem Ausgangsspalt registriert wird; hier wächst die vom Ausgangsspalt aufgenommene Energie bei gleicher spektraler Energiedichte mit abnehmender Lineardispersion (s. auch Abschnitt III/2 dieses Kapitels).

Trotz der geschilderten Vorzüge ist die relative integrierte Intensität noch von vielen apparativen Parametern sowie manchen Linieneigenschaften abhängig. Eine Berechnung oder Abschätzung dieser Einwirkung auf die nach Gl. (2) definierte Intensität J ist aber notwendig, wenn man vergleichbare Spektren mit verschiedenen Apparaturen erzielen möchte. Im Abschnitt II dieses Kapitels sollen darüber einige Einzelheiten diskutiert werden.

2. Standardintensitäten

Im allgemeinen wird die Standardintensität so festgelegt, daß die Intensität einer bestimmten Linie eines Raman-Spektrums als solche erklärt wird. Für diese an sich willkürliche Festsetzung sind vor allem Zweckmäßigkeitsüberlegungen maßgebend. Man findet dabei in der Literatur folgende Linien:

CCl_4 313 cm^{-1} : z. B. bei SCHORYGIN [101] bis [104].

CCl_4 459 cm^{-1} : Diese in sehr vielen Arbeiten (FENSKE u. Mitarb. [52], BRAUN u. Mitarb. [34],

LUTHER u. Mitarb. [74], BERNSTEIN und ALLEN [14] vorgeschlagene und benutzte Standardlinie wird der russischen Literatur [101] wegen ihrer starken Isotopenstruktur (s. RANK [63]) abgelehnt. Auch die starke Polarisation der Linie ist störend.

C_6H_{12} 1442 cm^{-1} : z. B. in [39], [40], [104].

C_6H_{12} 801 cm^{-1} : z. B. in [3], [108], [117]. Die Linie ist wegen ihrer stark anomalen, von der Dispersionsform abweichenden Kontur weniger geeignet.

C_6H_6 1600 cm^{-1} : Diese von HARRAND [59] vorgeschlagene Linie wurde von CHALLOW und SCHORYGIN [40], [41] als ungünstig bezeichnet, weil sich ihre Intensität bei Substitutionen am Benzol stark ändern soll. Da sich bei solchen Substitutionen aber im allgemeinen die Intensität der übrigen Raman-Linien gleichsinnig und proportional ändert, ist der Einwand für die relative Intensitätsmessung nicht voll stichhaltig.

In der bisherigen Literatur wird die Intensität der Standardlinie meist nicht durch die absolute integrierte Intensität, sondern durch die Maximale Intensität i_0 der Linie (Abb. 1) angegeben. (Die sich damit ergebenden Schwierigkeiten werden im Abschnitt V dieses Kapitels behandelt.)

So wird in der westlichen Literatur der von RANK [52], [92] definierte „Streukoeffizient“ („scattering coefficient“) der Raman-Linie $\Delta \nu$, nämlich die Größe $i_0 \Delta \nu / i_0 \text{CCl}_4 459 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

In den russischen Arbeiten sind dagegen zwei Intensitätsskalen üblich: Als Standardintensität wird dabei entweder der 100. Teil der Maximalintensität der CCl_4 -313 cm^{-1} -Linie [40] oder der 250. Teil der Intensität der C_6H_{12} -801 cm^{-1} -Linie [2], [3], [110] verwendet. Auch die Rayleigh-Linie einer bestimmten Substanz wurde von HARRAND [59] als Standardlinie vorgeschlagen. Um den großen Intensitätsunterschied zwischen Raman- und Rayleigh-Linien zu vermeiden, wurde die Intensität auf die zu Hg 4078 Å gehörende Rayleigh-Linie bezogen. Dieser Standard hat jedoch noch keinen weiteren Eingang in die Literatur gefunden.

II. Einfluß der Probe und des Streurohrs auf die relative integrierte Intensität

Wie weit sich die physikalischen Eigenschaften der Probensubstanz und des Streurohrs auf die Intensität J auswirken, ist bisher nur wenig in der Literatur untersucht worden. Zweifelloos ist die Vernachlässigung aber ein Hauptgrund für die mangelhafte Übereinstimmung der bisher veröffentlichten Linienintensitäten. Als derartige Parameter sind zu untersuchen: 1. Das Proben- bzw. Rohrvolumen, sowie die Form des Streurohrs, 2. der Brechungsindex der Probe und des Streurohrs, 3. die Temperatur der Probe und 4. die Absorption in der Probensubstanz.

1. Das Probenvolumen

Wie stark sich das Volumen, die Form sowie die Lage des Streurohrs auf die Intensität der Raman-Linien auswirken, wurde bereits von den Verfassern [29] gezeigt. Es ist unumgänglich, sämtliche Proben in völlig gleichen Streurohren wie die Standardsu-

anz zu registrieren. Nach MATZ¹ kann eine Genauigkeit der Intensitätsangabe auf 1% nur erreicht werden, wenn bei der Herstellung der Streurohre völlig gleichmäßige Glasrohre und -fenster verwendet werden. Es ist notwendig, durch Vergleichsmessungen derselben Substanz solche geeigneten Streurohre auszuwählen, da die im Handel befindlichen nicht immer den Anforderungen genügen. Auch das Einsetzen in die Raman-Lampe muß reproduzierbar erfolgen, da schon geringe Verdrehungen und Verschiebungen Intensitätsänderungen von mehreren Prozent ergeben. Selbstverständlich muß auch das Volumen der Substanz bei jeder Probe genau gleich sein. Man hat diesen Schwierigkeiten dadurch aus dem Weg zu gehen versucht, indem statt einer getrennten Messung von Standard- und Probensubstanz in verschiedenen Rohren („äußerer [external] Standard“) beide Substanzen in einem Streurohr in einem bestimmten Mengenverhältnis vermischt registriert werden („innerer [internal] Standard“). Doch treten hier alle Schwierigkeiten der Mischungsanalyse auf, da nach exakten Messungen nur in seltenen Fällen strenge Proportionalität zwischen Konzentration und Linienintensität erwartet werden darf. MICHEL [78] und DUYCKAERTS [47] konnten zeigen, daß die Methode des inneren Standards exakt bei CCl_4 mit nicht assoziierenden Substanzen angewendet werden darf, dagegen bei allen Dipolflüssigkeiten ungeeignet ist. Ist nach diesen Einschränkungen der innere Standard anwendbar, so läßt sich die Intensität I der Ramanlinie aus der Molkonzentration (LUTHER u. Mitarb. [74]) oder der Volumenkonzentration (RANK [52], [92]) berechnen.

Einen Ausweg, die äußere Standardmethode möglichst zu normieren, zeigt die schon länger bekannte Ottingsche Doppelröhrchenmethode [56], [58], [87], die neuerdings auch in russischen Arbeiten (BAZHUKIN u. Mitarb. [8]) Eingang gefunden hat. Bei dieser Methode werden in einer Raman-Lampe beide Rohre gleichzeitig belichtet und fotografiert. Für die photoelektrische Registrierung müßte die optische Anordnung so verändert werden, daß z.B. die Spektren beider Streurohre sich in der Bildebene überlagern, was im Prinzip sicher möglich ist.

2. Brechungsindex von Probe und Streurohr

Der Brechungsindex von Probe und Streurohr ist in zweierlei Hinsicht intensitätsbestimmend, wenn der Brechungsindex der Probe von dem der Standardsubstanz abweicht. Einmal hängt von diesen Werten der in das Streurohr eintretende Lichtstrom ab. Zum anderen trägt die Totalreflexion im Inneren des Streurohrs wesentlich dazu bei, den Öffnungswinkel des Streulichtes zu vergrößern und damit die Lichtstärke zu erhöhen. Der letzte Effekt kann durch Abbildung des Streurohrs nach NIELSEN [29], [86] ausgeschaltet werden, weil hier nur das direkte (nicht an den Glaswänden reflektierte), vom streuenden Molekül durch das Fenster tretende Licht in den Spektrographen gelangt. Die Abbildungsmethode ist damit bei Verwendung des äußeren Standards trotz ihrer geringeren Lichtstärke [28] Voraussetzung einer exakten Intensitätsmessung.

¹ Mündliche Mitteilung von G. MATZ, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein.

Die Abhängigkeit der in das Streurohr eintretenden Erregerstrahlung vom Brechungsindex ist von BERNSTEIN und ALLEN [14] behandelt worden. Die Autoren berechnen unter der Voraussetzung eines wendelförmigen Hg-Brenners (Torontobrenner) vom Radius d_1 und der Länge a , sowie eines gleichlangen (a) konzentrisch angeordneten Streurohres vom Radius d_2 mit den Fresnelschen Formeln den Anteil des in das Rohr eintretenden Lichtes (Abb. 2). Das Ergebnis der umfangreichen Rechnung ist in der klein gestrichelten Kurve der Abb. 3 wiedergegeben. Als Abszisse ist das Verhältnis der Brechungsindizes der Probe und des Streurohrs, als Ordinate der Anteil Z des durch Totalreflexion wegreflektierten Lichtes am gesamten auf das Streurohr auffallenden Licht angegeben.

Diese Berechnung enthält jedoch vereinfachende Voraussetzungen: Das Streurohr wird als Zylinder der angegebenen Dimensionen betrachtet, außerdem sollen keine Mehrfachreflexionen eintreten, so daß das einmal reflektierte Licht nicht mehr in die Probe eindringen kann. BERNSTEIN und ALLEN haben deshalb ihre Berechnungen experimentell geprüft, indem sie den Brechungsindex der Probe durch binäre Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit CCl_4 veränderten. Dabei verändert sich aber auch die Intensität der 458 cm^{-1} -Linie im Verhältnis des Volumenanteils von CCl_4 in der Mischung. Ergibt sich — so schließen

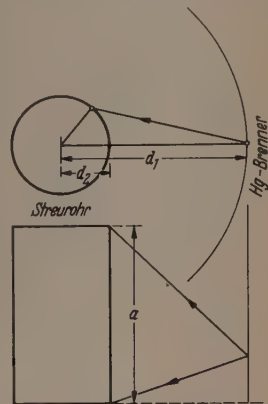


Abb. 2. Bestrahlung des Streurohres durch einen wendelförmigen Brenner

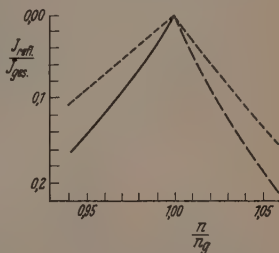


Abb. 3. Einfluß des Brechungsindex von Probe und Streurohr auf die Intensität. (n Brechungsindex der Probe, n_g Brechungsindex des Streurohrs, $I_{\text{refl}}/I_{\text{ges}}$ Anteil des totalreflektierten am gesamten eingestrahlenen Licht) --- berechnet, — beobachtet, — — — extrapoliert. (Nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

— nun nicht die so erwartete Intensität, so ist dieser Intensitätsabfall auf den oben berechneten Effekt zurückzuführen. Dies ist insofern eindeutig, da zwischenmolekulare Effekte in der entgegengesetzten Richtung die Intensität beeinflussen würden; außerdem wurden auch Stoffe verschiedenen molekularen Aufbaus, aber gleicher Brechzahl verglichen, um irgendwelche zwischenmolekularen Effekte auszuschließen. Dies gelang jedoch nur bei Mischungen mit $n/n_{\text{glas}} < 1$, so daß nur in diesem Bereich in Abb. 3 experimentelle Werte angegeben werden können (durchgezogene Kurve). Etwas gewagt wurde von den Autoren eine symmetrische Korrektur der gerechneten Werte auch im Bereich $n/n_{\text{glas}} > 1$ hinzugefügt (groß gestrichelte Kurve).

Will man nun die durch den Brechungsindex sich ergebende Gesamtkorrektur abschätzen, so ist noch zu bedenken, daß sich durch die Brechung am Streu-

rohrfenster der durch die Kollimatorapertur des Spektralapparats gehende Lichtstrom verändert.

Nach WOODWARD und GEORGE [122] werden aus diesem Grunde zwei gleichstarke Raman-Intensitäten verschieden brechender Substanzen (n_1, n_2) im Verhältnis $J_1/J_2 = n_2^2/n_1^2$ registriert. Nimmt man den von BERNSTEIN und ALLEN behandelten Effekt hinzu, so wird damit die beobachtete Intensität:

$$J_{\text{beob}} = \frac{I}{n^2} \cdot Z. \quad (3)$$

Man erkennt aus Abb. 3, daß n und Z sich gleichläufig ändern, solange $n < n_{\text{Glas}}$ ist; in diesem Fall ist also eine gewisse Kompensierung der Effekte zu erwarten. Das Gegenteil ist jedoch für Substanzen mit $n > n_{\text{Glas}}$ zu erwarten. Eine Bestätigung für $n < n_{\text{Glas}}$ gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Nach Zahlenangaben von BERNSTEIN und ALLEN [14]

Substanz	n	$\frac{1}{Z}$ gegen Pyrexglas	$\frac{n^2}{Z}$
$(C_2H_5)_2O$	1,350	1,24	2,26
C_2H_5OH	1,362	1,21	2,25
C_2H_6	1,429	1,09	2,23
$CHCl_3$	1,446	1,065	2,21
CCl_4	1,463	1,03	2,21

3. Temperaturabhängigkeit der Raman-Linien

Aus der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK [90] ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Intensität der Raman-Linien. Die absolute Intensität einer Raman-Linie der Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu$, beobachtet senkrecht zum unpolarisierten Erregerlicht, ergibt sich danach zu

$$J_{\Delta\nu}^* \sim \frac{K_{\Delta\nu} N}{\Delta\nu} (45 \alpha'^2 + 13 \gamma'^2), \quad (4)$$

wobei $K_{\Delta\nu} = (\nu - \Delta\nu)^4 (1 - \exp(-1,44 \Delta\nu/T))^{-1}$ ist.

Dabei ist: ν = Erregerwellenzahl, N = Anzahl der streuenden Moleküle, $3\alpha'$ = Spur und γ' = Anisotropie des Tensors der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten.

Gl. (4) gilt in Strenge nur für freie Moleküle, d. h. für Streuung an Gasen. THEIMER [115] hat darauf hingewiesen, daß bei Zimmertemperatur und großen Wellenzahlen ($\Delta\nu > 1000 \text{ cm}^{-1}$) das temperaturbestimmende Glied ($1,44 \Delta\nu/T$) so groß wird, daß der Temperatureinfluß unter der Meßgenauigkeit liegt. Ist dagegen $1,44 \Delta\nu/T$ klein, so kann man den Nenner in Gl. (4) entwickeln und erhält bei Konstanz der sonstigen Größen im Nenner $1,44(\Delta\nu)^2/T$; d. h.

$$J_{\Delta\nu}^* \sim T/(\Delta\nu)^2. \quad (5)$$

Bildet man das Intensitätsverhältnis der Stokesschen und Anti-Stokesschen Linien, so ergibt sich aus Gl. (4)

$$\frac{J_{\text{Stokes}}^*}{J_{\text{Antistokes}}^*} = \frac{(\nu - \Delta\nu)^4}{(\nu + \Delta\nu)^4} \exp\left(\frac{1,44 \Delta\nu}{T}\right). \quad (6)$$

Erst durch die Fortschritte der photoelektrischen Intensitätsmessung ist eine quantitative Prüfung der Formeln (4) und (6) möglich geworden. Dabei wurden jedoch weitgehende Anomalien beobachtet, deren Erklärung bisher nur teilweise gelungen ist. Gute

Übereinstimmung mit Gl. (6) ergibt sich nach BERNSTEIN und ALLEN [14], sowie CHIEN und BENDER [42] und ROSENBAUM, CERATO und LAUER u. Mitarb. [100] für CCl_4 (s. Tabelle 3).

Tabelle 3. Beobachtetes und nach Gl. (6) berechnetes Intensitätsverhältnis der Stokesschen und Anti-Stokesschen Linien von CCl_4 (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

$\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$	$\frac{I_{\text{Antistokes}}}{I_{\text{Stokes}}}$ beobachtet (bei 40°C)	$\frac{I_{\text{Antistokes}}}{I_{\text{Stokes}}}$ berechnet (bei 40°C)
218	$0,40 \pm 0,02$	0,39
314	$0,26 \pm 0,01$	0,26
458	$0,13 \pm 0,01$	0,14

An fast allen anderen untersuchten Stoffen traten mehr oder weniger große Abweichungen gegenüber der Gl. (6) auf, die auch innerhalb der gleichen Substanz, aber bei verschiedenen Raman-Linien beträchtliche Unterschiede zeigen.

BOBOWITSCH u. Mitarb. [18], [19], [20], [24] und FISCHKOWA [53] konnten durch umfangreiche Messungen zeigen, daß entgegen Gl. (4) die Intensität der Stokesschen Linien mit zunehmender Temperatur im Bereich 14 bis 55°C abnimmt. Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse der von genannten Autoren.

Aus diesen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Die beobachtete Anomalie kann nicht durch den Dipolcharakter des Moleküls allein erklärt werden, da sie auch bei nichtpolaren Verbindungen auftritt, allerdings ist der Effekt bei stark polaren Molekülen sehr ausgeprägt (z. B. Aceton und Äthylalkohol mit einer Änderung bis 50%).

b) Einen besonders starken Temperatureingang zeigen die Linien der Deformationsschwingungen (z. B. Äthylalkohol 1454 und 1274 cm^{-1} , Aceton 1429 cm^{-1}).

c) Die Valenzschwingungslinien sind dem Temperatureinfluß in geringerem Maße als die Deformationsschwingungen unterworfen (z. B. CH-Frequenzen von Benzol, Chloroform usw.).

d) Zwischen der Frequenz der Linien und der Größe des Temperatureffekts besteht keinerlei Zusammenhang; auch eine frequenzverschiebende zwischenmolekulare Wechselwirkung gibt keinen parallelen Gang mit der Temperaturänderung der Intensität, wie BOBOWITSCH u. Mitarb. [24] an festen und gelösten gleichen Substanzen zeigen konnten.

e) Mehrfachbindungen sind dem Temperatureinfluß in geringerem Maß unterworfen als Einfachbindungen; allerdings wird die Temperaturanomalie nicht beobachtet, wenn große Atome sich im Molekül befinden, die die Doppelbindung blockieren (z. B. C=C-Bindung im Hexachlorpropylen).

Die Temperaturabhängigkeit scheint demnach ein sehr komplexer Effekt zu sein, der sowohl durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen als auch durch die Eigenschaften der chemischen Bindung bestimmt wird. Wie schon in den früheren Arbeiten von VENKATESVARLU [118], [119] und BISHUI [17] versucht auch BOBOWITSCH [18] den Widerspruch gegenüber der Polarisierbarkeitstheorie durch Annahme einer mechanischen Anharmonizität der Schwingungen qualitativ zu erklären; eine Durchführung dieser Theorie ist jedoch noch nicht veröffentlicht.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit von Stokesschen Raman-Linien (nach BOBOWITSCH u. Mitarb. [18], [19], [20], [24] und FISCHKOWA [53])

Substanz	Schwingungstyp, Polarisationszustand	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Temperaturintervall (°C)	Autor	$\frac{I_{\text{untere Temp}}}{I_{\text{obere Temp}}}$	Dipolmoment · 10 ⁻¹⁸ (est. E. cm)
Tetrachlor- kohlenstoff	depolarisiert	218	—15 bis 73	[53]	2,16	0
			27 bis 50	[20]	1,2	
	depolarisiert	314	—15 bis 73	[53]	2,36	
			27 bis 50	[20]	1,12	
	polarisiert	458	—15 bis 73	[53]	2,56	
			27 bis 50	[20]	1,19	
Benzol	Valenz-, depolarisiert	606	14 bis 55	[18]	1,33	0
	Valenz-, polarisiert	992	14 bis 55	[18]	1,3	
	Deform., CH-Bindung	1176	14 bis 55	[18]	1,66	
	Valenz-, depolarisiert	1585/1604	14 bis 55	[18]	1,53	
	Valenz-, CH-Bindung	3047/3063	14 bis 55	[18]	1,07	
Chloroform	Valenz-, depolarisiert	261	14 bis 55	[18]	1,25	≈ 1
	Valenz-, polarisiert	366	14 bis 55	[18]	1,23	
	Valenz-, polarisiert	667	14 bis 55	[18]	1,21	
	Valenz-, depolarisiert	762	14 bis 55	[18]	1,4	
	Valenz-, CH-Bindung	3019	14 bis 55	[18]	1,23	
Methylalkohol	polarisiert	882	14 bis 55	[18]	1,48	1,64
	Deform.-(?), depolarisiert	1274	14 bis 55	[18]	2	
	Deform., depolarisiert,	1454	14 bis 55	[18]	1,66	
	CH-Bindung					
Aceton	Valenz-, polarisiert	786	14 bis 55	[18]	1,45	2,71
	Valenz-, polarisiert	1346	14 bis 55	[18]	1,15	
	Deform., depolarisiert,	1429	14 bis 55	[18]	≈ 2	
	CH-Bindung					
	Deform., polarisiert,	1707	14 bis 55	[18]	1,77	
	CH-Bindung					
n-Hexan	Valenz-, polarisiert,	2922	14 bis 55	[18]	1,14	0
	CH-Bindung					
	Deform., CH-Bindung	1440/1460	14 bis 55	[18]	1,45	
Dioxan	Valenz-, CH-Bindung	2850/2970	14 bis 55	[18]	1,12	0,5
	polarisiert	835	14 bis 55	[18]	1,2	
	Deform., CH-Bindung	1014	14 bis 45	[18]	1,46	
Diäthylmeta- crylat	depolarisiert	1209/1222	14 bis 55	[18]	1,33	
	Deform.-(?),	1305	14 bis 55	[18]	1,35	
	Deform., depolarisiert	1444/1455	14 bis 55	[18]	1,3	
	CH-Bindung					
Tetrachlor- propylen	C=C-Bindung	1634	14 bis 55	[18]	1,09	
	O=C-Bindung	1722	14 bis 55	[18]	1,05	
	C=C-Bindung	1610	14 bis 55	[18]	1,04	

Die Messung des Temperatureffekts kann leicht durch Nebeneffekte gestört werden: Durch die Temperaturänderung kann sich auch das Volumen und damit die Anzahl der Moleküle pro cm³, der Brechungsindex und die Absorption der Probe verändern. Diese Größen müssen, um Fehlschlüsse zu vermeiden, berücksichtigt werden, was nur zum Teil und qualitativ den Arbeiten von FISCHKOWA [53] und BOBOWITSCH [18] erfolgt ist. Eine quantitative Berechnung geht auch hier noch aus. Für die Deutung des Temperatureffekts wäre sicher eine Messung der Linienintensitätsänderung sehr aufschlußreich. Genaue Angaben der relativen Intensität von Linien sind also nur mit einer Temperaturangabe möglich; es muß deshalb apparativ möglich sein, die Spektren bei einer bestimmten Substanztemperatur aufzunehmen¹, wenn vergleichbare Ergebnisse erhalten werden sollen.

4. Absorption in der Probe

Die Absorption in der Probe ist bisher nur im Hinblick auf den Resonanz-Raman-Effekt (s. Abschnitt B, V) untersucht worden. BOBOWITSCH u.

Mitarb. [20] haben die Änderung des Absorptionskoeffizienten einer Lösung von n-Nitrotoluol in CCl₄ im Temperaturintervall 20 bis 50° gemessen: bei 4358 Å ändert sich dieser von 0,495 bis 0,680. Wegen der natürlichen Färbung der Substanz ist dies verständlich.

Während bei ungefärbten Substanzen die Absorption und ihre Änderung im allgemeinen vernachlässigbar ist, muß dies bei Erregung in der Gegend einer Absorptionsstelle (Resonanz-Raman-Effekt) bei der Intensitätsangabe berücksichtigt werden. Wie BEHRINGER [10] zeigen konnte, ist die Intensität der Raman-Linien einer absorbierenden Substanz auch von der Ausleuchtung des Streurohrs abhängig: eine Linie kann nur dann völlig absorbiert werden, wenn das Streulicht vor dem Austritt aus dem Streurohr einen *nicht* beleuchteten Teil der Substanz passieren muß.

III. Apparativ bedingte Einflüsse

1. Polarisation (s. auch Abschnitt C, V)

Nach BERNSTEIN und ALLEN [14] ist die Intensität einer Raman-Linie der Frequenz $\Delta\nu$ bei parallel einfallendem, natürlichem Erregerlicht und dazu senk-

¹ Dies kann durch ein das Streurohr umgebendes thermoisoliertes geregeltes Wasserbad erfolgen.

rechter Beobachtung gegeben durch

$$J_{\Delta\nu}^* \sim \frac{KN}{\Delta\nu} (45\alpha'^2 + 7\gamma'^2)(1 + \varrho_{\text{theor}}). \quad (7)$$

Dabei ist der Depolarisationsgrad ϱ_{theor} nach PLACZEK [90] gegeben durch

$$\varrho_{\text{theor}} = \frac{6\gamma'^2}{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2}.$$

Die Voraussetzung der parallel einfallenden Strahlung ist jedoch in den üblichen Raman-Lampen nicht realisiert; das auf ein streuendes Molekül auffallende Licht besitzt einen bestimmten, je nach der Lage im Streurohr verschiedenen Konvergenzwinkel Θ .

WOODWARD und LONG [123] zeigten, daß die Intensität einer Raman-Linie, die nicht senkrecht zur Beobachtungsrichtung, sondern im Winkel dazu angeregt wird, gleich ist

$$dJ_{\Theta} \sim \frac{KN}{\Delta\nu} f(\Theta) \left\{ (45\alpha'^2 + 7\gamma'^2)(1 + \cos^2 \Theta) + 6\gamma'^2 \sin^2 \Theta \right\} d\Theta. \quad (8)$$

$f(\Theta)$ ist dabei die Intensität des einfallenden Lichts J_0 als Funktion von Θ . Die Gesamtintensität wäre dann

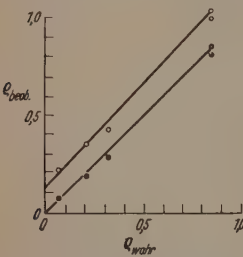


Abb. 4. Einfluß des Konvergenzwinkels auf den beobachteten Depolarisationsgrad. ○ ○ Ohne Blenden am Streurohr, ● ● mit 6 Blenden am Streurohr (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

durch Integration über den gesamten Konvergenzwinkel Θ zu gewinnen. Nun muß aber die Intensität des einfallenden Lichtes als Funktion des Winkels Θ mit berücksichtigt werden; da diese jedoch nur sehr angenähert für die meisten Raman-Lampen berechnet werden kann (im allgemeinen wird jeder Punkt des Streurohrs anders beleuchtet), führen BERNSTEIN und ALLEN [14] einen mittleren Winkel $\bar{\Theta}$ zur Streurichtung in Gl. (8) ein. Unter dieser Annahme läßt sich nach Rechnungen von MARTIN [76] der Depolarisationsgrad für den Winkel $\bar{\Theta}$ angeben:

$$\varrho_{\bar{\Theta}} = \frac{3\gamma'^2(1 + \sin^2 \bar{\Theta}) + (45\alpha'^2 + 4\gamma'^2) \cos^2 \bar{\Theta}}{45\alpha'^2 + 7\gamma'^2}. \quad (9)$$

Dieser Depolarisationsgrad $\varrho_{\bar{\Theta}}$ ist in Gl. (7) statt ϱ_{theor} einzusetzen. Nun wird aber der beobachtete Depolarisationsgrad noch durch die Apparetpolarisation, welche durch die Brechung im Spektrographen und die verschiedene Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers in den zwei Polarisationsrichtungen verursacht wird, beeinflusst. Danach ist der beobachtete Depolarisationsgrad

$$\varrho_{\text{beob}} = \varrho_{\bar{\Theta}} \cdot p, \quad (10)$$

wobei p nach RANK [93] als Verhältnis der Durchlässigkeiten des natürlichen Lichtes in den beiden Polarisationsrichtungen definiert ist. Setzt man ϱ_{beob} in (7) ein und formt um, so ergibt sich

$$\frac{J_{\text{beob}}^* \Delta\nu}{(1 + \varrho_{\text{beob}}) KN} \sim 45\alpha'^2 + 7\gamma'^2. \quad (11)$$

Gl. (11) gilt jedoch nur, wenn die Annahme eines mittleren Winkels $\bar{\Theta}$ gerechtfertigt ist. Da nach Gl. (9)

$$\varrho_{\text{beob}} = (\varrho_{\text{theor}} \sin^2 \bar{\Theta} + \cos^2 \bar{\Theta}) \cdot p \quad (12)$$

ist, kann hier eine experimentelle Prüfung erfolgen. Auch RANK und KAGARISE [94] haben die Konvergenzkorrektur bei allseitiger konvergenter Bestrahlung untersucht und finden zwischen dem beobachteten und dem tatsächlichen Depolarisationsgrad einen linearen Zusammenhang. Demnach kann man zur Messung der wahren Depolarisationsgrade folgende Maßnahme vorgehen: Man umgibt das Streurohr nach einander zylinderförmig mit zwei Polarisationsfolien, die das Erregerlicht senkrecht bzw. parallel zur Streurohrachse polarisieren, und ermittelt aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten der einander zugeordneten Raman-Linien den beobachteten Depolarisationsgrad (Methode von EDSALL und WILSON [48]). Dies macht man zunächst für Raman-Linien, deren wahrer Depolarisationsgrad mit einer Anordnung, die der theoretischen Forderung von senkrechter Einstrahlung nahekommt, bestimmt worden ist. Als Eichwerte können dazu für depolarisierte Linien die Werte von Tabelle 28 und für stark polarisierte Linien die Werte von Tabelle 20 (berechnet aus integrierten Intensitäten) benutzt werden. Man erhält auf diese Weise einen mit guter Annäherung linearen Zusammenhang zwischen beobachtetem und wahrem Depolarisationsgrad. Mit dieser Eichkurve, die natürlich von den jeweiligen apparativen Bedingungen abhängt, kann man dann die unbekannten wahren Depolarisationsgrade aus den beobachteten für beliebige Raman-Linien ermitteln. BERNSTEIN und ALLEN [14] haben die beobachteten gegen die aus der Literatur bekannten Depolarisationsgrade für die Raman-Linien von Chloroform aufgetragen (Abb. 4). Dabei wurde als Parameter der Kurven die Konvergenz des einfallenden Lichtes (und damit $\bar{\Theta}$) durch Blenden am Streurohr verändert. Es ergeben sich, wie nach Gl. (12) erwartet, Gerade. Dasselbe Ergebnis fanden BERNSTEIN und ALLEN auch für andere Substanzen, womit die vereinfachenden Annahmen der Ableitung gerechtfertigt erscheinen. Zur Bestimmung von ϱ_{beob} sind selbstverständlich gute Polarisatoren notwendig. In den entsprechenden Arbeiten (RANK [93], BERNSTEIN und ALLEN [14], BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31]) werden Polarisationsfolien verwendet, die um das Streurohr gewickelt werden; eine saubere Justierung, sowie ein guter Polarisationsgrad der Filter, bestimmen weitgehend die Fehlergrenzen. BERNSTEIN und ALLEN geben einen Fehler von 4% von ϱ_{beob} an.

2. Spektrale Empfindlichkeit

Die wellenlängenabhängige Durchlässigkeit des Spektralapparats sowie die spektrale Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers (siehe [29]) müssen selbstverständlich berücksichtigt werden. In der Literatur (z.B. BERNSTEIN und ALLEN [14], BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31], CHIEN und BENDER [42]) wird diese Korrektur durch Eichung mit einer Normallampe (z.B. Wolframbandlampe) vollzogen. Dadurch wird die gemessene Intensitätsverteilung der Lampenstrahlung zu der aus dem Strahlungsgesetz berechneten ins Verhältnis gesetzt:

$$J^*(\nu) = \frac{\nu^3 \delta\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (13)$$

xperimentell ist dabei zu beachten, daß das registrierte Wellenzahlintervall $\delta\nu$ über das ganze Spektrum konstant bleiben muß, was durch eine entsprechende Korrektur (s. auch Abschnitt I/2) berücksichtigt werden muß. Bezeichnet man den so erhaltenen spektralabhängigen Korrekturfaktor mit $\sigma_{\Delta\nu}$, wird die relative integrierte Intensität

$$J_{\Delta\nu} = \frac{\int_0^{\infty} i(\nu) d\nu}{J_s^*} \cdot \frac{\sigma_{\Delta\nu}}{\sigma_s} \quad (14)$$

dabei ist σ_s der Korrekturfaktor an der Stelle der Standardlinie.

3. Registriergeschwindigkeit und Zeitkonstante

In [29] wurde bereits der Einfluß der Registriergeschwindigkeit und der Zeitkonstante der Anordnung auf die Auflösung von Linienstrukturen, sowie das Signal-Rauschverhältnis der Registrierung untersucht. Bisher sind kaum Arbeiten erschienen (z.B. BRAMSON und MOGILEWSKI [1]), die den Einfluß

Tabelle 5. Abhängigkeit der integrierten Intensität und der Halbwertsbreite (HWP) von der Zeitkonstante (τ) der Registrierung der Linie $C_6H_6-992\text{ cm}^{-1}$ (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

τ (sec)	J^* (willkürliche Einheiten)	HWP (cm^{-1})
1	271	9,39
4	269	9,62
8	273	9,75

des apparativen Größen auf die integrierte Intensität beschreiben. Entscheidend ist auch hier das Produkt von Registriergeschwindigkeit v und Zeitkonstante τ . Ist dieses Produkt gegenüber der von der registrierten Linie herrührenden Stromstoßzeit klein, so liegt der Fall einer quasistatischen Registrierung vor, ist dagegen $v \cdot \tau$ gegen die Zeitdauer der Linienregistrierung groß, so herrschen ballistische Verhältnisse. Da sich (wie beim Galvanometer) die statische von der ballistischen Empfindlichkeit unterscheiden, müssen bei der Messung von Standard- und Probenlinie gleiche Registrierbedingungen angewendet werden. Es genügt dabei nicht, mit gleichem $v \cdot \tau$ zu registrieren, da es auf das Verhältnis von $v \cdot \tau$ zum Linienprofil ankommt. Im allgemeinen wird man, um eine Ähnlichkeit des registrierten zum wahren Linienprofil zu erreichen, quasistatisch registrieren. Das setzt voraus, daß z.B. die registrierten Maximalintensitäten gleich den statisch gemessenen Werten sind. Wegen der Verschiedenheit der Gestalt der Ramanlinien ist es deshalb zweckmäßig, den von STAMM und ALZMAN [106] vorgeschlagenen empirischen Weg anzuschlagen: man stellt zunächst statisch auf das stärkste und schärfste Linienmaximum der Meßreihe ein, sodann läßt man diese Linien registrieren und verlangsamt so lange die Registriergeschwindigkeit, bis die statische Maximalintensität mit genügender Genauigkeit erreicht wird. Besonders kritisch ist diese Einstellung nicht, da die integrierte Intensität weitgehend konstant bleibt als die Maximalintensität und die Halbwertsbreite. BERNSTEIN und ALLEN [4] konnten dies am Beispiel der sehr schmalen Linienlinie 992 cm^{-1} zeigen (Tabelle 5). Trotz einer

einer Abnahme der Maximalintensität) bleibt die integrierte Intensität konstant; dasselbe würde natürlich erst recht für breitere Linien gelten.

IV. Zusammenfassung der notwendigen Korrekturen

Faßt man die Einflüsse der apparativen Parameter auf die Intensität zusammen, so läßt sich feststellen: Zunächst muß die Temperatur der Probe konstant gehalten werden, da sich dieser Effekt noch nicht theoretisch fassen läßt. Die Funktion $\sigma(\nu)$ für die spektrale Durchlässigkeit und Empfindlichkeit der Anordnung muß durch Eichung ermittelt werden. Aus den Brechungsindizes des Streuohrglases und der Probe kann die Korrekturgröße Z abgeleitet werden. Durch Polarisationsmessungen wird ϱ_{neob} bestimmt. Um die Anzahl N der streuenden Moleküle zu bestimmen, muß das Molekulargewicht M und die Dichte d bekannt sein.

Ergeben die Registriergeschwindigkeit und Zeitkonstante keine weiteren Abweichungen, so läßt sich die korrigierte relative integrierte Intensität S berechnen („standard intensity“ nach BERNSTEIN und ALLEN [14]).

$$S = \left. \begin{aligned} & \frac{J_{\text{Probe}}^*}{J_{\text{Stand}}^*} \frac{1 + \varrho_{\text{Stand}}}{1 + \varrho_{\text{Probe}}} \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Stand}}^2} \frac{\sigma_{\Delta\nu \text{ Probe}}}{\sigma_{\Delta\nu \text{ Stand}}} \frac{Z_{\text{Stand}}}{Z_{\text{Probe}}} \times \\ & \times \left(\frac{M}{d} \right)_{\text{Probe}} \left(\frac{d}{M} \right)_{\text{Stand}} \frac{\Delta\nu_{\text{Probe}}}{\Delta\nu_{\text{Stand}}} \times \\ & \times \frac{(\nu - \Delta\nu_{\text{Stand}})^4}{(\nu - \Delta\nu_{\text{Probe}})^4} \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{1,44 \Delta\nu_{\text{Probe}}}{T}\right) \right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{1,44 \Delta\nu_{\text{Stand}}}{T}\right) \right)} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Autoren geben einige nach dieser Formel korrigierte Werte, die in Tabelle 6 aufgeführt sind, an. Als Standard dient die Linie 459 cm^{-1} an CCl_4 . Die mittleren Fehler liegen bei $\pm 10\%$, also noch relativ hoch.

Tabelle 6. Nach Gl. (15) korrigierte integrale Intensitäten, bezogen auf $\text{CCl}_4\ 459\text{ cm}^{-1}$ (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

C_6H_6		CCl_4		CHCl_3	
$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	S *	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	S *	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	S *
605	0,16 0,17	218	0,122 0,148	261	0,163 0,163
850	0,09 0,12	314	0,291 0,309	365	0,290 0,286
992	4,77 4,77	458	1,00 1,00	669	0,826 0,824
1178	0,65 0,62	762/790	0,83 0,791	761	0,378 0,388
1580/1604	1,10 1,42			1215	0,191 0,189
3045/3064	20,00 23,43			3019	2,84 1,99

* Werte von RANK [93], die ebenso korrigiert wurden.

V. Maximalintensität und integrierte Intensität

Für eine schnelle Auswertung der Spektren ist die Messung der integrierten Intensität sehr zeitaufwendend und umständlich. Die bisher gemessenen integrierten Intensitäten (z.B. BERNSTEIN und ALLEN [14], BRANDMÜLLER und SCHRÖTER [31]) wurden durch Ausplanimetrieren der registrierten Linienprofile gewonnen. Ein registrierendes Integrieren, was apparativ ohne wesentliche Schwierigkeiten durchgeführt werden könnte, berücksichtigt nicht den verschiedenen Untergrund der Linien, so daß in diesem Fall bei jeder Linie der Untergrund wegkompensiert

werden müßte. Die apparative Entwicklung wird jedoch in Richtung des registrierenden Integrierens gehen müssen, wenn insbesondere die quantitative Raman-Spektralanalyse eine ausgedehntere Anwendung finden soll.

Leichter zu messen und auszuwerten ist die Maximalintensität der Linie i_0 („peak intensity“), die auch als „differentielle Intensität“ bezeichnet wird. Es wurde deshalb in mehreren umfangreichen Arbeiten der letzten Jahre versucht (BERNSTEIN und ALLEN [14], SUSCHTSCHINSKY [111], BAZHULIN u. Mitarb. [9], BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31]) diese Größe i_0 in unmittelbare Beziehung zur integrierten Intensität J zu setzen, um auf diese Weise ein leichter zugängliches Intensitätsmaß zu erhalten.

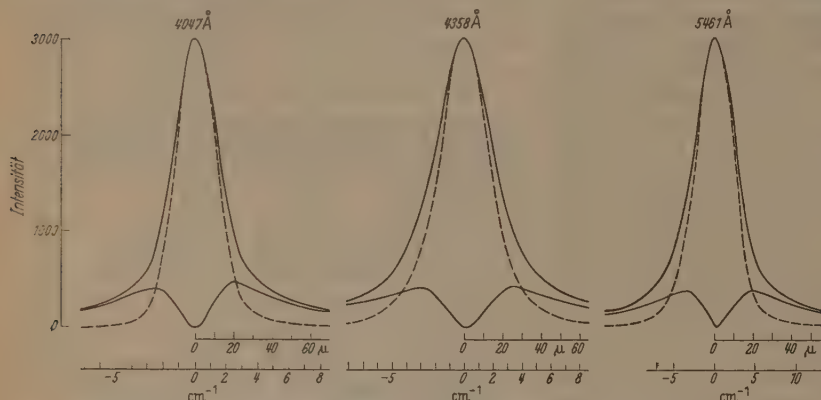


Abb. 5. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Benzol (durchgezogene Kurven) und Profile der an Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien (gestrichelte Kurven) (nach BRANDMÜLLER [27]).

Im Gegensatz zur integrierten Intensität, die weitgehend von apparativen Daten unabhängig ist, ist die Maximalintensität i_0 eine Funktion aller das Profil der Linie bestimmenden Größen. Andererseits ist aber nur bei gleichen, d.h. sich nur im Intensitätsmaßstab unterscheidenden registrierten Linienprofilen, die aus dem Maximalwert abgelesene Intensität proportional der integrierten Intensität (MOSER [83]).

Die Faktoren, die das Profil der registrierten Raman-Linien bestimmen, sind a) das natürliche Profil der Raman-Linie, b) das Profil der Erregerlinie, c) das apparative Linienprofil des Spektralapparates, d) die Ausgangsspaltbreite und e) die Registrierbedingungen (in [29] diskutiert).

1. Das natürliche Profil der Raman-Linie

PLACZEK und TELLER [91] berechneten für den gasförmigen Zustand das durch die Rotationsstruktur bestimmte Linienprofil der unverschobenen Rayleigh-Linie, das ebenso auch für die totalsymmetrischen Raman-Linien gilt. LEWIS und HOUSTON [66] konnten bereits 1933 diese Theorie an Gasen voll bestätigen. Mißt man dagegen an Flüssigkeiten, so ergeben sich bedeutende Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment, die durch die Struktur der Flüssigkeiten bedingt sind. BRANDMÜLLER [27] hat deshalb in einer umfangreichen Arbeit mit der photoelektrischen Methode die Profile der an Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Toluol und Wasser gestreuten Rayleigh-Linien und ihre Verbreiterungen gegenüber der reinen Erregerlinie gemessen. Die Er-

regung erfolgte mit den Hg-Linien 4047, 4358 und 5461 Å. Beispiel einer solchen Messung zeigt Abb. 5, die die Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Benzol, sowie die Profile der Erregerlinien wiedergibt. Die Kurven sind im Maximum auf 3000 normiert. Die Abszisse gibt den Abstand vom Schwerpunkt der unverschobenen Linie an. In Tabelle 7 ist die gemessene Verbreiterung mit der nach PLACZEK und TELLER [91] berechneten in Beziehung gesetzt. Als Maß ist die Frequenzverschiebung des Maximums der Verbreiterung vom Linienschwerpunkt eingesetzt.

Die gemessenen Werte sind demnach gegenüber den theoretischen um den Faktor 4 bis 5 kleiner. Die Intensitäten des Maximums der Verbreiterung sind im Stokesschen und Anti-Stokesschen Gebiet nahezu

gleich, was im Einklang mit der Theorie steht. Sie zeigen auch keine spezifische Abhängigkeit von der Wellenlänge der Erregerlinie. Trägt man die Intensitäten in Abhängigkeit der für die entsprechenden Dampfdichten geltenden optischen Anisotropie auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 6). BRANDMÜLLER zeigt bei der Diskussion der Ergebnisse, daß der beobachtete Effekt der Verschiebung des Maximums der Verbreiterung zum Linienschwerpunkt h

durch die Wirkung des Rotationsbehinderungspotentials im flüssigen Zustand nach MÜLLER [85] und PETERLIN und STUART [88] grob erklärt werden kann. Während es also wenigstens für Gase noch relativ leicht möglich ist, theoretische Aussagen über d

Tabelle 7. Vergleich der Messungen von BRANDMÜLLER [27] mit der Theorie von PLACZEK und TELLER [91] an Rayleigh-Linien

Flüssigkeit	$\Delta \nu_{\max}$ (cm⁻¹) gemessen	$\Delta \nu_{\max}$ (cm⁻¹) theoretisch
C ₆ H ₆	3,5	16,8
CS ₂	3,3	13,8
CCl ₄	1,9	7,5
C ₆ H ₁₂	unmeßbar klein	7,2
C ₆ H ₅ CH ₃	2,9 } 2 Maxima 3,6 }	nicht berechnet
H ₂ O	2,5	

$\Delta \nu_{\max}$ = Frequenzverschiebung des Maximums der Verbreiterung gegenüber der Erregerlinie vom Linienschwerpunkt

Profil der Rayleigh-Linien und der totalsymmetrischen Raman-Linien zu machen, stößt die Berechnung der Profile der Raman-Linien aller anderen Schwierigkeitstypen auf sehr große mathematische Schwierigkeiten. Auch das aus photoelektrischen Intensitätsmessungen hervorgegangene experimentelle Material ist sehr dürftig. Der Grund liegt in der schwachen Intensität der Raman-Linien und in der nachfolgend beschriebenen Schwierigkeit, das gemessene Linienprofil von den apparativen Einflüssen zu entzerren. Lediglich der Nachweis der Isotopenstruktur v

man-Linien wurde in einigen Arbeiten photoelektrisch durchgeführt. Doch haben solche Messungen für die Aufgabe, das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit der Apparatur zu demonstrieren. Die in den Abb. 7 und 8 dargestellten Registrierdiagramme der Benzol-992 cm^{-1} -Linie (APL-Katalog 1956, siehe [9]) und der Toluol-1650 cm^{-1} -Linie (STAMM¹) sind frei von apparativen Einflüssen befreit. Eine photoelektrische Registrierung der C_6H_6 -992 cm^{-1} -Linie wurde auch von MOSER [84] und von STAMM und SALZMAN [106] veröffentlicht. Letztere geben an, die Isotopenstruktur der CCl_4 -459 cm^{-1} -Linie auflösen zu können; eine Reproduktion der Registrierung sei jedoch nicht möglich. Auch MARRINAN und SHEPARD [75] fanden mit einer Photometerspaltbreite von 0,1 cm^{-1} eine Andeutung der Isotopenstruktur an dieser Linie. Zur Ergänzung sei an dieser Stelle erwähnt, daß RANK u. Mitarb. [97] auf photographischem Wege die Isotopenstrukturen von CCl_4 -458 cm^{-1} , CCl_3 -366 cm^{-1} , Trichloräthylen 380 cm^{-1} , Tetrachloräthylen 447 cm^{-1} und 1,1,2,2-Tetrachloräthan-353 und 36 cm^{-1} aufnehmen konnten. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 1 und 3 Tagen.

Als Arbeitsgrundlage für analytische Rechnungen über apparativen Einflüsse auf die Raman-Linien muß eine mathematische (zunächst nur formale) Profilfunktion angenommen werden. Für Spektrallinien im allgemeinen wurden von VAN DE HULST u. Mitarbeiter [62] hierzu die „Voigt-Funktionen“ vorgeschlagen; sie entstehen durch Faltung einer Dispersionsfunktion mit einer Gaußschen Verteilungsfunktion. ELSTE [49] hat die Entzerrung von Spektrallinien mittels Voigt-Funktionen ausführlich beschrieben und Funktionen selbst genau tabelliert. Im Rahmen der oben beschriebenen Arbeit von BRANDMÜLLER [27] wurde dieses Verfahren zur Entzerrung der Linien praktisch erprobt; die von ELSTE angegebenen Formeln mußten allerdings sinngemäß abgeändert werden (MOSER [83]), da sich das Apparateprofil nur als Differenz zweier Voigt-Funktionen darstellen ließ. ELSTEIN und ALLEN [14] nähern das Profil von Raman-Linien durch eine einfache Dispersionsfunktion an. Form

$$i(\nu) = \left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{b} \right)^2 \right]^{-1} \quad (16)$$

ν_0 ist dabei die Frequenz im Zentrum der Linie, b die Halbwertsbreite. Am Beispiel der C_6H_6 -992 cm^{-1} - und CCl_4 -314 cm^{-1} -Linie (besonders schmale Linien) wird diese Annahme durch die aus den gezogenen Folgerungen experimentell bestätigt (Abschnitt V/5 dieses Kapitels). Auch SUSCHINSKI [111] benützt die Dispersionsfunktion, die allerdings für exaktere Rechnungen an symmetrischen Profilen durch einen quadratischen Ansatz ersetzt:

$$= A \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{b} \right)^2} + B \frac{1 - \left(\frac{\nu - \nu_0}{2b} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{2b} \right)^2 \right]^2} \right), \quad (17)$$

bei B die Abweichung des Linienprofils von der Dispersionsform charakterisiert. Die Funktion ist für verschiedene Werte von B in Abb. 9 dargestellt. Auch für den Fall einer unsymmetrischen Linie gibt SUSCHINSKI einen entsprechenden Ansatz, der

¹ Nach persönlicher Mitteilung.

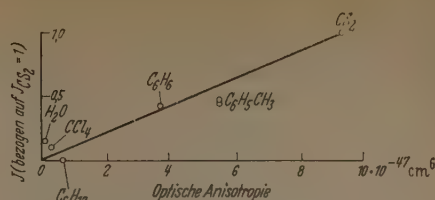


Abb. 6. Intensitäten des Maximums der Verbreiterung der Rayleigh-Linie in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie des Dampfes (nach BRANDMÜLLER [27])

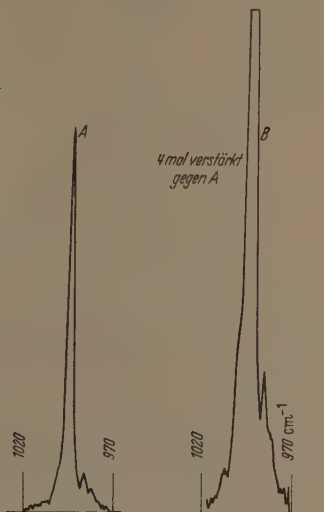


Abb. 7. Registrierung der C_6H_6 -992 cm^{-1} -Linie mit hoher Auflösung (Spaltbreiten 1,2 cm^{-1} , Erregung 4358 Å) (aus dem Prospekt der APL, Pasadena)

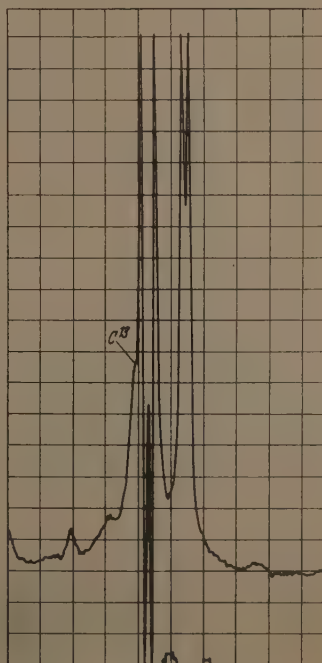
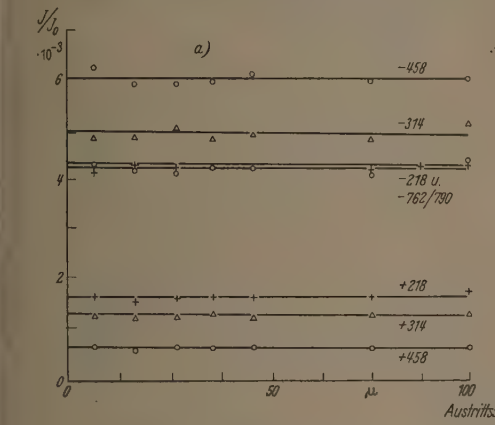


Abb. 8. Registrierung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -1650 cm^{-1} -Linie mit hoher Auflösung (Spaltbreiten 5 cm^{-1} , Erregung 4358 Å) (nach STAMM, persönliche Mitteilung)

a, daß sich die Maximalintensität mit wachsender Spaltbreite dem Wert der integrierten Intensität nähert. Der Grad dieser Annäherung ist jedoch je nach der Breite der Raman-Linien verschieden, wobei nicht so sehr auf die Halbwertsbreite, als vielmehr auf das Gesamtprofil der Linie samt ihren Ausläufern kommt. Man kann also nicht immer durch Öffnen des Ausgangsspalts die integrierte Intensität messen. Aus Abb. 11 ergibt sich, daß bei einer Spaltbreite von



b) Der Einfluß der Spaltbreite wird unter der Voraussetzung gleicher Breiten (s [cm⁻¹]) von Eingangs- und Ausgangsspalt berechnet. Dabei wird die von BRODERSEN [35] angegebene Dreiecksspaltfunktion $r(\nu)$ (Abb. 12) verwendet. Faltet man diese Funktion $r(\nu)$ mit der Intensitätsfunktion $i(\nu)_r$ der Raman-Linie, so ergibt sich aus dem normierten Faltungsintegral für die Maximalintensität

$$\frac{i(\nu_0)_s}{i(\nu_0)_r} = \frac{2b}{s} \tan^{-1} \frac{s}{b} - \frac{b^2}{s^2} \ln \left[1 + \left(\frac{s}{b} \right)^2 \right]. \quad (24)$$

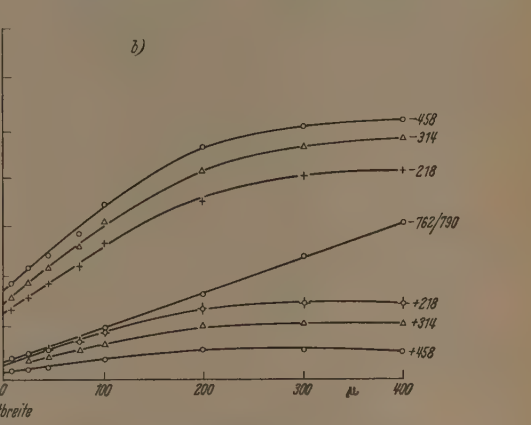


Abb. 11 a u. b. a Integrierte und b Maximal-Intensitäten der CCl₄-Linien in Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite. Die Intensitäten sind auf die Erregerlinie Hg_e bezogen (nach BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31])

cm⁻¹, die SUSCHTSCHINSKI [110] zur Messung der integrierten Intensität angibt, noch ganz beträchtliche Abweichungen auftreten können.

Berechnung der integrierten Intensität aus der Maximalintensität und der Halbwertsbreite (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

a) Zur Berechnung des Einflusses der Erregerlinie auf die Linienbreite wird vorausgesetzt, daß Raman- und Erregerlinie Dispersionsform haben [s. Gl. (16)]. Erregerlinie:

$$i(\nu)_e = \left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_{0e}}{b_e} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (21)$$

Raman-Linie:

$$i(\nu)_r = \left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_{0r}}{b_r} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (22)$$

Die sich ergebende Maximalintensität $i(\nu_0)_r$ der Raman-Linie im Verhältnis zur Intensität, die sich bei beliebig schmaler Erregerlinie ergeben würde [$i(\nu_0)_r$ ideal], erhält man durch das normierte Faltungsintegral:

$$\frac{i(\nu_0)_r}{i(\nu_0)_r \text{ ideal}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 + \left(\frac{\Delta \nu}{b_r} \right)^2 \right]^{-1} \cdot \left[1 + \left(\frac{\Delta \nu}{b_e} \right)^2 \right]^{-1} d\Delta \nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 + \left(\frac{\Delta \nu}{b_e} \right)^2 \right]^{-1} d\Delta \nu} \quad (23)$$
$$= \frac{b_r}{b_r + b_e} = \frac{b_r}{b},$$

Aus demselben Faltungsintegral kann man auch die Halbwertsbreite $\Delta \nu_{1/2}$ als Funktion der Größe b/s berechnen (Abb. 13).

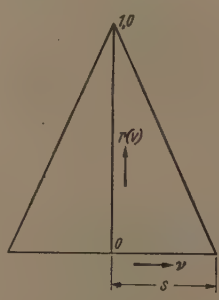


Abb. 12

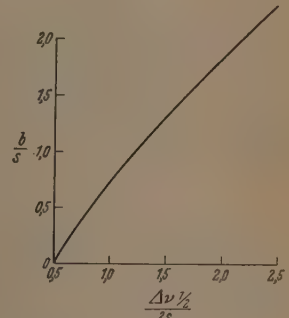


Abb. 13

Abb. 13. Zusammenhang der beobachteten Halbwertsbreite $\Delta \nu_{1/2}$ und der aus der Dispersionsfunktion berechneten Linienbreite b (s Spaltbreite) (nach BERNSTEIN und ALLEN [14])

Multipliziert man aber Gl. (24) mit $\frac{\Delta \nu_{1/2}}{2b}$, so ergibt sich

$$\frac{i(\nu_0)_s}{i(\nu_0)_r} \cdot \frac{\Delta \nu_{1/2}}{2b} = \frac{\Delta \nu_{1/2}}{b/s} \cdot \left[2 \frac{b}{s} \tan^{-1} \frac{s}{b} - \frac{b^2}{s^2} \ln \left(1 + \frac{s^2}{b^2} \right) \right]. \quad (25)$$

Nun ist aber die Fläche der Dispersionsfunktion

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i(\nu) d\nu = \frac{\pi}{2} \cdot i(\nu_0) \cdot 2b = \text{integrierte Intensität } J,$$

h. die Maximalintensität wächst umgekehrt proportional zur Zunahme der Linienbreite b .

so daß folgt:

$$J = \frac{\pi}{2} i(v_0)^2 \cdot \Delta v_1 \cdot f\left(\frac{b}{s}, \frac{\Delta v_1}{s}\right). \quad (26)$$

Da Δv_1 als Funktion der Größe b/s aus Abb. 13 bekannt ist, kann man auf diese Weise aus den gemessenen Größen $i(v_0)^2$, Δv_1 und der Spaltbreite s die integrierte Intensität berechnen.

Gl. (26) wurde von BERNSTEIN und ALLEN bisher an der breiten depolarisierten CCl_4 -Linie 314 cm^{-1} , der schmalen polarisierten C_6H_6 -Linie 992 cm^{-1} , der breiten depolarisierten CHCl_3 -Linie 262 cm^{-1} und der schmalen polarisierten CHCl_3 -Linie 668 cm^{-1} geprüft. Die Spaltbreite wurde dabei bis 8 cm^{-1} geöffnet, ohne daß wesentliche Abweichungen von Gl. (26) eintreten (s. jedoch [31]). In Abb. 14 ist die Wirkung des Faktors

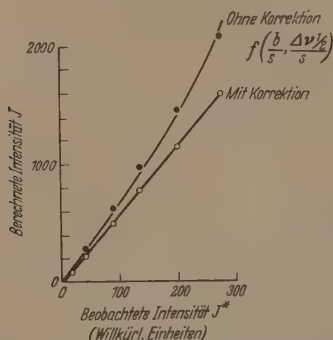


Abb. 14. Berechnung der integralen Intensität aus Gl. (26) mit und ohne Korrektionsfaktor für die C_6H_6 — 992 cm^{-1} -Linie im Vergleich zur beobachteten integrierten Intensität bei verschiedenen Spaltbreiten

$f(b/s, \Delta v_1/s)$ dargestellt. Aus der „unkorrigierten“ Kurve geht hervor, daß $f(b/s, \Delta v_1/s)$ besonders bei schmalen Linien nicht vernachlässigt werden darf.

Die von SUSCHTSCHINSKI [111], STERIN [108] und anderen russischen Autoren eingeführte „effektive Linienbreite“ $\delta_{\text{eff}} \equiv J/i_0$ ist also sicher keine charakteristische Linienkonstante.

VI. Zusammenstellung von Spektren

Der Möglichkeit der automatischen Registrierung ist es zu verdanken, daß in den letzten Jahren ausführliche und umfangreiche Zusammenstellungen photoelektrisch registrierter Spektren erschienen sind:

FENSKE, BRAUN, WIEGAND, QUIGGLE, McCORMICK und RANK [52] haben im Jahre 1947 zunächst 172 Kohlenwasserstoffe (76 Paraffine, 32 Naphtene, 29 Olefine, 3 Diolefine, 30 Aromaten, Indol und Hydrindol), im Jahre 1950 weitere 119 Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen (19 Paraffine, 29 Olefine, 13 Cycloparaffine, 2 Cycloolefine, 11 Aromaten, 42 Sauerstoffverbindungen, 3 Alkylhalogenide) registriert [34].

Die Registrierdiagramme der Spektren sind im Bereich von 0 bis 1800 cm^{-1} wiedergegeben, außerdem sind in Tabellen die Eigenschaften der untersuchten Substanzen (Siedepunkt, Brechungsindex, Reinheit und Herkunft), sowie die Wellenzahlen, Depolarisationsgrade und Streukoeffizienten der einzelnen Linien angegeben. Der Streukoeffizient ist auf die CCl_4 - 459 cm^{-1} -Linie bezogen und wird in der registrierten Maximalintensität angegeben. Die Temperatur bei

allen Registrierungen ist 20°C , mit Ausnahme einiger bei Zimmertemperatur fester Stoffe, die in geschmolzenem Zustand aufgenommen wurden (z.B. Naphthalin).

Die Grenzen der allgemeinen Verwendbarkeit dieses wertvollen Spektrenkatalogs sind vor allem durch die Verwendung der Maximalintensität in den Tabellen gegeben; auch müssen in jedem Fall noch die Durchlässigkeits- und Polarisationskorrektur angewendet werden (s. Abschnitt A, II und III).

Weitere, den Verfassern jedoch nicht zugängliche Spektrenkataloge sind:

American Petroleum Institute, Project 44 at the National Bureau of Standards mit 157 Spektren; L. NETT, Molecular Spectra 1953 [67] und TILLOTSON, the soviet atlas combination dispersion spectra of hydrocarbons 1955 [116].

B. Raman-Spektalanalyse

GOUBEAU [56] hat in dieser Zeitschrift über die „Raman-Spektren als analytisches Hilfsmittel“ und a.a.O. [57] über „Die Bedeutung der charakteristischen Schwingungen in der Raman-Spektroskopie“ ausführlich berichtet. Aus der Vielzahl der Arbeiten über Raman-Spektalanalyse sollen hier nur solche ausgewählt werden, die die photoelektrische Methode anwenden.

I. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Wohl die ersten befriedigenden Resultate haben RANK und WIEGAND [98] erhalten. Sie verwenden einen Ausgangsspalt von 11 cm^{-1} . Damit können scharfe Linien im Abstand von 15 cm^{-1} noch aufgelöst werden. Als äußeren Intensitätsstandard benutzen sie die Linie 459 cm^{-1} von CCl_4 , die vor und nach jeder Registrierung des Raman-Spektrums einer betreffenden Substanz aufgenommen wird. Diese beiden Standardauschläge stimmen auf 2 bis 3% überein. Ihr Mittelwert wird als Intensitätsstandard verwendet. Zunächst wurden die Raman-Spektren aller reinen Substanzen aufgenommen, aus denen die später analysierenden Gemische bestanden. Eine qualitative Analyse kann dann schon durch den Vergleich der Spektren erfolgen. Zur quantitativen Analyse verwenden RANK und WIEGAND die Maximalintensität. Das Verhältnis der Höhe der entsprechenden Linien zur Höhe der 459 cm^{-1} -Referenzlinie nennen sie den „Streukoeffizient“ („scattering coefficient“, s. Abschnitt A, I, 2). Der Prozentgehalt einer Substanz in einem Gemisch ist dann gleich dem Verhältnis der Streukoeffizienten der entsprechenden Linie im Gemisch zum Streukoeffizienten derselben Linie in der reinen Substanz multipliziert mit 100. Die Analyse von Mischungen mit vielen Komponenten, bei denen keine deutlichen, abgegrenzten Linien für alle Komponenten mehr auftreten, ist erst nach verschiedenen Korrekturen möglich. RANK und WIEGAND betonen jedoch, daß die lineare Intensitätsanzeige bei der photoelektrischen Anordnung dieses Problem ansichtsreicher macht als die logarithmische Intensitätsanzeige bei den photographischen Platten. Aus 18 Analysenbeispielen soll hier in Tabelle 8 eines herausgegriffen werden. Der mittlere Fehler aus 48 Einzelbestimmungen ergibt sich zu 1,3%, in nur 5 Fällen ist er größer als 3%.

Zusammenfassend geben RANK und WIEGAND die Analysengenauigkeit bei aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen bis zu 8 Komponenten (mit 6 bis 8 C-Atomen) mit etwa 2% für die Hauptkomponenten an. Bei Mischungen von Naphtenen und Paraffinen ist die Genauigkeit für die Paraffine wegen ihrer schwächeren Streuung etwas geringer als für die Aromaten.

Tabelle 8. Analysenbeispiel von RANK und WIEGAND [98]

	Siedepunkt, °C korrt. auf 760 Torr	Tatsächliche Zusammensetzung Vol.-%	Ermittelte Zusammensetzung Vol.-%	Unterschied %
		Vol.-%	Vol.-%	%
Äthyltoluol	161,4	7,6	6,5	1,1
Äthyltoluol	161,95	7,4	6,4	1,0
Äthyltoluol	165,15	15,4	17,0	—1,6
Propylbenzol . . .	159,25	47,2	46,9	0,3
1,3,5-Trimethylbenzol	164,7	22,4	22,2	0,2
total		100,0	99,0	

FENSKE u. Mitarb. [52], [34] stellen in dem schon zitierten Spektrenkatalog fest, daß bei den meisten Kohlenwasserstoffgemischen, besonders bei denen, die aus mehreren Komponenten alle vom gleichen Molekültyp sind, der Streukoeffizient proportional zum Volumenanteil ist. Bei Mischungen von unähnlichen Typen, wie Aromaten und Paraffinen, können Abweichungen von dieser Proportionalität auftreten, was zusätzliche Eichungen notwendig macht. Weitere Komplikationen treten bei Überlappungen von Linien auf, wenn die Probe gewisse Wellenlängenbereiche absorbiert. Die Ursache eines weiteren Fehlers kann die Unsicherheit in der Lage der Untergrundkurve sein. Es ist deshalb immer zweckmäßig die Kontrolle zu machen, ob alle Bestandteile zusammen 100% ergeben.

II. Gesamtgehalt an Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen

HEIGL, BLACK und DUDENBOSTEL [60] berichten über eine Bestimmung des Gesamtgehaltes von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen mit einer photoelektrischen Registrieranordnung, die [29] erwähnt wurde. Dazu registrieren sie die für Olefine charakteristische Linie der C=C-Streckschwingung im Bereich von 1640 bis 1680 cm⁻¹ und die für Aromaten charakteristische Linie der C=C-Ringschwingung im Bereich von 1590 bis 1615 cm⁻¹. Die Fläche zwischen Linie und Untergrund steht nach ihren Angaben in einer eindeutigen Beziehung zur Konzentration von Olefinen und Aromaten. Die direkte Proportionalität zwischen Volumenanteil und Intensität der entsprechenden Linie wurde nachgewiesen. Die Linie 459 cm⁻¹ von CCl₄ dient wie bei RANK als äußeres Standard. HEIGL u. Mitarb. übernehmen zwar dessen Definition des Streukoeffizienten, berufen sich als ein brauchbares Intensitätsmaß bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen auf einzelne Komponenten. Will man jedoch den Gesamtgehalt an Olefinen und Aromaten bestimmen, so genügt die Verwendung des auf der Maximalintensität beruhenden Streukoeffizienten als Intensitätsmaß nicht mehr wegen der kleinen Verschiedenheiten in der spektralen Lage der charakteristischen Linie. Für diesen Fall

verwenden HEIGL u. Mitarb. die integrierte Intensität der registrierten Linie als ein Maß der „Streuintensität“.

Anstatt die Fläche auszuintegrieren, benützen sie jedoch zur Bestimmung dieser Streuintensität ein Näherungsverfahren (Abb. 15): Zunächst wird der „Streukoeffizient“ bestimmt. Dann wird die Basisbreite *DBE* der Linie gemessen. *D* und *E* werden durch die Schnittpunkte der Senkrechten zu *BP* mit den linearen Extrapolationen der beiden Linienflanken festgelegt. Diese so bestimmte Basisbreite *DE* der charakteristischen Linie eines Gemisches wird dividiert durch die mittlere Basisbreite, die sich aus den Spektren der reinen Substanzen errechnet. Der beobachtete Streukoeffizient wird mit diesem Quotienten multipliziert. Dieses Verfahren der Berücksichtigung der Breite der Raman-Linien rechtfertigen HEIGL u. Mitarb. durch die Tatsache, daß die Basisbreiten der jeweils charakteristischen Linie bei allen untersuchten Substanzen gleich sind.

1. Olefingehaltsbestimmung.

Grundlegend für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Olefinen ist, daß die Streukoeffizienten bei den verschiedenen Monoolefinen direkt proportional zur Konzentration der olefinischen Doppelbindung im jeweiligen Probenvolumen sind. So hat z.B. ein bestimmtes Volumen von Hexenen einen größeren Streukoeffizienten als das gleiche Volumen von Decenen. Das Produkt von Molekulargewicht und Streukoeffizient, der sog. molare Streukoeffizient, ist unabhängig von der Natur des einzelnen Olefins. Er wurde von HEIGL u. Mitarb. zu $37,3 \pm 4,2$ bestimmt. Die Anzahl N_{Olef} von Molen der Monoolefine pro cm³ eines Gemisches erhalten sie aus dem Ausdruck

$$N_{\text{Olef}} = (K/K_M)(b/\bar{b}), \quad (27)$$

worin *K* der beobachtete Streukoeffizient der C=C-Linie, *K_M* der molare Streukoeffizient (=37,3), *b* (in mm) die beobachtete Basisbreite der C=C-Linie und \bar{b} die mittlere Basisbreite aller reinen Monoolefinlinien ist. An Beispielen zeigen sie, daß der Gesamtgehalt von Olefinen nach dieser Methode mit einem maximalen Fehler von 8% und einem mittleren Fehler von 4,5% bestimmt werden kann. Auch bei Beimengungen von Paraffinen, Naphtenen und Aromaten ist die Methode anwendbar. An einem Gemisch, wie es bei Routineanalysen vorkommt, wird gezeigt, daß die Raman-spektroskopische Methode der Bestimmung des Gesamtolefingehaltes gut mit anderen Methoden wie der Brom-Addition und der Ultrarotspektroskopie übereinstimmt.

2. Aromatengehaltsbestimmung. Der Streukoeffizient der charakteristischen C=C-Linie bei Aromaten zeigt keine spezifische Abhängigkeit vom Molekulargewicht, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß die Alkylseitenkette keinen entscheidenden Beitrag zum Molekulargewicht liefert; dies gilt sicher bei solchen Aromaten, die ohne Störung durch Fluoreszenz mit der Raman-spektroskopischen Methode analysiert

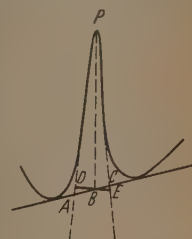


Abb. 15. Näherungsverfahren nach HEIGL u. Mitarb. [60] zur Bestimmung der integrierten Intensität

werden können. Man erhält also direkt den Volumenprozentanteil v_{Arom} an Aromaten aus

$$v_{\text{Arom}} = (K/\bar{K})(b/\bar{b}) \cdot 100. \quad (28)$$

Hierin ist K der mittlere Streukoeffizient aller untersuchten reinen Aromaten ($= 0,249 \pm 0,031$) und b ihre mittlere Basisbreite. Bei der Analyse von sieben synthetischen Gemischen ergab sich ein maximaler Fehler von 11,3% und ein mittlerer Fehler von 5,1%. Tabelle 9 bringt ein Beispiel für die Anwendung dieser

Tabelle 9. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Olefinen und Aromaten eines Gemisches aus 23,7% C_3 -Aromaten, 46,3% Monoolefinen, 25% Naphthenen und 5% Paraffinen mit der Raman-spektroskopischen Methode nach HEIGL u. Mitarb. [60]

	Zusammensetzung		Fehler %
	tatsächlich	gefunden	
Olefine, Millimol pro cm^3	0,327	0,310	5,2
Aromaten, Vol.-%	23,7	24,5	3,4

Methode. Sie bringt im Vergleich zu anderen Verfahren schnelle (15 min) und im allgemeinen von anderen Bestandteilen in der Probe unabhängige Resultate. Die Aromatenbestimmung wird nur durch konjugierte Olefine, die Monoolefinbestimmung durch konjugierte Olefine, organische Säuren und Imide gestört. Unkonjugierte Diolefine wirken bei der Olefinbestimmung wie zwei ungesättigte Moleküle.

III. Erdölprodukte

ROBERT [99] hat die photoelektrische Raman-Spektralanalyse bei Erdölprodukten angewendet. Die Analyse von einzelnen Bestandteilen in einem Benzingemisch ist im Prinzip möglich, wenn nicht mehr als etwa 5 Bestandteile in genügend hoher Konzentration vorhanden sind. Tabelle 10 zeigt einige Beispiele

Tabelle 10. Geringste noch feststellbare Konzentrationen verschiedener Bestandteile von Benzingemischen nach ROBERT [99]

Bestandteil	Nachweislinien cm^{-1}	Streukoeffizient*	Geringster noch feststellbarer Volumprozentgehalt
Benzol	998	2,5	0,8
	1171	0,3	6
Toluol	999	1,2	2
	778	0,6	3
Cyclohexan	802	0,5	4
2,2,5-Trimethylhexan	1458	0,16	12
	917	0,1	20
n-Heptan	1450	0,16	12
	1081	0,06	30

* Definition wie bei HEIGL u. Mitarb. [60].

für die kleinsten mit Hilfe der charakteristischen Raman-Linien noch feststellbaren Konzentrationen. Zur Analyse von Benzol kann man, solange keine anderen aromatischen Bestandteile vorhanden sind, die starke Resonanzlinie verwenden, so daß dann die Nachweisgrenze unter 1% liegt. Sind aber noch weitere Aromaten vorhanden, so muß man die schwächere Linie 1171 cm^{-1} verwenden, wodurch der

Nachweis verschlechtert wird. Die Bestimmung von Paraffinen ist wegen der geringen Intensität der charakteristischen Linie nur bis zu Konzentrationen von 20 bis 30% möglich. ROBERT folgert daraus, daß die Anwendung des Raman-Effektes auf die Analyse von Benzinen gegenwärtig noch sehr beschränkt und die Ultrarotspektroskopie überlegen sei. Eine Ausnahme bilden Mischungen aus aromatischen Derivaten. Diese Mischungen können wegen ihrer zu starken Absorption nur in Lösung ultrarotspektroskopisch analysiert werden. Der Raman-Effekt erlaubt demgegenüber eine direkte, genügend genaue Analyse. Den Gesamtgehalt von Aromaten und Olefinen in Benzinen bestimmt ROBERT nach der Methode von HEIGL u. Mitarb. und findet ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Methoden, die viel unständlicher sind. Beim Studium von Gas- und Mineralölen, die im Sichtbaren absorbieren und stark fluoreszieren, verwendet er mit Erfolg die grüne Hg-Linie zur Anregung des Raman-Spektrums. Während sich im Gebiet von 7 bis 15μ die Ultrarotspektren von farblosen Ölen ohne aromatische Bestandteile nicht unterscheiden, weisen die Raman-Spektren bemerkenswerte Unterschiede auf. Was die Öle chemisch unterscheidet, sind die verschiedenen Anteile von Naphthenkernen und Paraffinketten, sowie der Typ dieser Naphthenkerne (Cyclohexan-, Decalin-, Perhydroanthrazen-Typ usw.). Bis jetzt hat man praktisch kein Mittel diese verschiedenen Kerntypen zu identifizieren. Es scheint, daß das Studium der Raman-Spektren dieser Produkte erlaubt, ein wenig Licht in dieses sehr schlecht bekannte Gebiet zu bringen. Schließlich untersuchte ROBERT die Analyse von Gemischen aus Isopropylalkohol-Aceton-Wasser, wie sie bei der Herstellung von Aceton aus Isopropylalkohol, der aus Petroleum gewonnen wird, vorkommt. Das Vorhandensein von Wasser macht bei solchen Gemischen die Ultrarotanalyse im allgemeinen unmöglich, während die Raman-Spektralanalyse sehr gute Ergebnisse liefert.

LUTHER und BERGMANN [73] zeigen die Anwendbarkeit der photoelektrischen Raman-Spektralanalyse auf die quantitative Analyse von Mehrkomponentengemischen am Beispiel einer Spaltbenzin-Fraktion. Sie betonen, daß nicht nur auf dem Gebiet der Grundlagenforschung, sondern auch auf dem Gebiet der technischen Analyse (z.B. Untersuchung azeotroper Systeme; Analyse destillativ, extraktiv oder chromatographisch vorgetrennter Benzine; Reinheitsprüfung einheitlicher Substanzen) eine große Reihe von Anwendungsmöglichkeiten für die selbstregistrierende Raman-Analyse vorhanden ist.

IV. Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

BRAUN und FENSKE [32] beurteilen die Grenzen der Anwendung des Raman-Effektes auf Probleme der analytischen Chemie folgendermaßen: Qualitativ lassen sich in ausgenommen günstigen Fällen noch Bestandteile bis 0,1% feststellen. Quantitativ können Konzentrationen unter 5% bei stark streuenden Substanzen nicht mehr analysiert werden. Bei schwach streuenden Substanzen ist das Minimum etwa 10%. In einer weiteren Arbeit wollen dieselben Autoren [10] die Methode von HEIGL u. Mitarb. zur Bestimmung des Gesamtgehaltes einer Mischung an Olefinen u.

romaten auch auf andere Substanzgruppen aus-
dehnen, die charakteristische Linien für die C=O-,
—Br-, C—Cl-, C=C- und C=N-Bindung haben.

STAMM, SALZMAN und MARINER [107] untersuchten
angehend die Frage der Reproduzierbarkeit des
intensitätsverhältnisses von Analysenlinie zu Re-
ferenzlinie bei relativ niedrigen Konzentrationen. Für
konzentrationen über 25% liegen die maximalen
fehler bei etwa 4%; und die mittleren Fehler bei
etwa 2%. Bei schwach streuenden Substanzen oder
bei Konzentrationen unter 10% ist die Reproduzierbar-
keit bei ihrer Anordnung wenig befriedigend. Ta-
belle 11 enthält Angaben über die Fehler (bestimmt
aus jeweils 10 Spektren) bei zwei
verschieden konzentrierten Lösun-
gen von Propanol (Analysenlinie
855 cm⁻¹) in Wasser. Diese Angaben
sind auch deswegen interessant, weil
sie einen Vergleich zwischen der
Methode des inneren und äußeren
Standards erlauben. Als innerer
Standard enthält die Lösung 5,0%
Aceton (Referenzlinie 788 cm⁻¹), als
äußerer Standard wird in einem
weiten Streurohr Chloroform ver-
wendet (Referenzlinie 670 cm⁻¹). Bei
der Methode des inneren Standards
ist der Fehler meist etwas größer.
Bei einer Verdoppelung der Konzen-
tration von Propanol sinkt der Feh-
ler in der Bestimmung der Intensi-
tät der Propanollinie relativ zur
Referenzlinie etwa auf die Hälfte.
Vesentlich günstiger werden die Re-
sultate, wenn zur Analyse die C—H-
Frequenzen verwendet werden. Als
Analysenlinie von Propanol dient
dann die Linie 2875 cm⁻¹, als inneres Standard Metha-
nol mit der Referenzlinie 2835 cm⁻¹ bzw. als äußeres
Standard Chloroform mit der Referenzlinie 3020 cm⁻¹.
Das Ergebnis zeigt Tabelle 12. Die Fehler sind
jederum aus je 10 Spektren errechnet. Man erkennt
deutlich, daß die größere Intensität der C—H-Linie
eine bessere Reproduzierbarkeit und damit eine größere
Analysengenauigkeit bringt. STAMM u. Mitarb. ana-
lysierten auch etwa 50 Lösungen von Acrylnitril
(H₂C=CHCN), Äthylen-Cyanhydrin (H₂COHCH₂CN)
und beider Substanzen in Wasser im Konzen-
trationsbereich von 0,25 bis 4% mit Hilfe der
C≡N- oder C—H-Linie. Der maximale Fehler der
Konzentration war ±0,2 bis ±0,5%. Als äußeres
Standard diente die Referenzlinie 3020 cm⁻¹ von
Chloroform.

BOBOWITSCH und GUREWITSCH [22] haben mit
einer lichtstarken Registrieranordnung zahlreiche
Testproben untersucht und gezeigt, daß ihre Anord-
nung für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen
eignet ist. Ein Jahr später berichten dieselben
Autoren [23], daß bei einer großen Zahl von Registrie-
ungen des Toluolspektrums die schwache Linie
143 cm⁻¹ mit einem mittleren Fehler von ±4,6%
festzustellen war, während der Fehler bei stärkeren
Linien nur 1 bis 3% beträgt. Eine Bestimmung des
Schwellenwertes der Empfindlichkeit haben sie an
der Registrierung des Raman-Spektrums eines Ge-
mischtes aus 95% Tetrachlorkohlenstoff und 5%

2,2,3-Trimethylbutan durchgeführt. Die Wahl dieser
Mischung gestattete unmittelbar einen Vergleich mit
Ergebnissen von SUSCHTSCHINSKI, der früher dieselbe
Mischung mit der photographischen Methode unter-
suchte. Selbst bei einem Gehalt von nur 1% des
2,2,3-Trimethylbutans in der Mischung konnten die
Autoren die entsprechende Analysenlinie noch gut
erkennen. Die relative Genauigkeit der Bestimmung
beträgt dann ±15%, was nach ihrer Ansicht für viele
praktische Fälle noch ausreichend ist. Die photo-
graphische Aufnahme des Spektrums der gleichen
Mischung läßt die charakteristische Linie der Zusatz-
komponente nicht mehr erkennen, wenn sie in einer

Tabelle 11. Fehler der Intensitätsverhältnisse der 855 cm⁻¹ Propanol-Analysen-
linie zur 788 cm⁻¹ Aceton- (inneres Standard) bzw. 670 cm⁻¹ Chloroform-Referenz-
linie (äußeres Standard) nach STAMM, SALZMAN und MARINER [107]

Konzentration in Wasser %			Inneres Standard Propanol 855 cm ⁻¹	Äußeres Standard Propanol 855 cm ⁻¹
Propanol	Aceton		Aceton 788 cm ⁻¹	Chloroform 670 cm ⁻¹
4,92	5,0	Max. Fehler in %	39	21
		Mittl. Fehler in %	13	13
9,86	5,0	Max. Fehler in %	13	9,5
		Mittl. Fehler in %	5,8	3,8

Tabelle 12. Fehler der Intensitätsverhältnisse der 2875 cm⁻¹ Propanol-Analysen-
linie zur 2835 cm⁻¹ Methanol- (inneres Standard) bzw. 3020 cm⁻¹ Chloroform-
Referenzlinie (äußeres Standard) nach STAMM, SALZMAN und MARINER [107]

Konzentration in Wasser in %			Inneres Standard Propanol 2875 cm ⁻¹	Äußeres Standard Propanol 2875 cm ⁻¹
Propanol	Methanol		Methanol 2835 cm ⁻¹	Chloroform 3020 cm ⁻¹
4,99	5,0	Max. Fehler in %	6,5	6,7
		Mittl. Fehler in %	4,5	3,9
9,93	5,0	Max. Fehler in %	7,4	3,0
		Mittl. Fehler in %	3,6	1,8

geringeren Konzentration als 5% enthalten ist. Die
erreichbare Auflösung im Spektrum betrug dabei
10 bis 12 cm⁻¹. Die Autoren führten auch eine quali-
tative und quantitative Analyse einer Reihe von
synthetischen Mischungen durch, die Verbindungen
vom Allen-, Alkan- und Aromaten-Typ enthielten.
Die ermittelten Daten vergleichen sie mit den Er-
gebnissen der Untersuchung derselben Mischungen
nach der photographischen Methode. An einer Reihe
von Beispielen zeigen sie, daß sogar bei einer Sub-
stanzmenge von nur 2 cm³ der zu analysierenden
Mischung der Fehler bei der Intensitätsmessung
±6% nicht übersteigt und bei günstigen Fällen sogar
nur ±2% beträgt. Sie betonen, daß die etwas größere
Schwellenempfindlichkeit der photoelektrischen An-
ordnung Analysen zu machen gestattet, die der
photographischen Methode unzugänglich sind. Auch
LUTHER und BERGMANN [73] berichteten schon früher,
daß sie mit der photoelektrischen Methode bessere
und deutlichere Spektren erhielten als mit der Photo-
platte. Im 1-Methylnaphthalin war ihnen auf der
Photoplatte entgangen, daß die von ihnen bei 977 cm⁻¹
angegebene Linie die Überlagerung zweier Raman-
Linien 990 (e) und 1022 (f) cm⁻¹ ist. Am 2-Methyl-
naphthalin stellten sie fest, daß die von ihnen disku-
tierte Raman-Linie in 2-Alkylnaphthalinen bei 1630
bis 1640 cm⁻¹ schon im Methyl-Derivat auftritt,
während sie diese auf der Photoplatte erst ab dem
Äthyl-Derivat nachweisen konnten.

V. Resonanz-Raman-Effekt

Aus allen bisher referierten Arbeiten folgt, daß bestenfalls eine Analysengenauigkeit von 1 bis 2% mit der photoelektrischen Raman-Spektroskopie erreicht werden kann. Dies kann sowohl ein Vorteil wie auch ein Nachteil gegenüber ultrarotspektroskopischen Methoden sein, ein Vorteil, wenn man nur die Haupt-

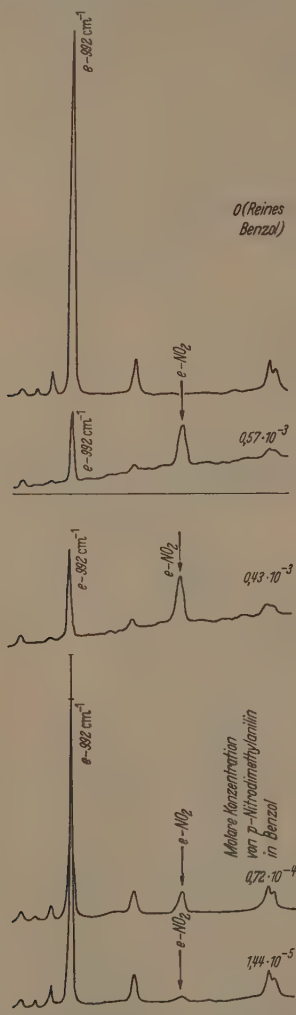


Abb. 16. Resonanz-Raman-Effekt von p-Nitrodimethylanilin in Benzol; nach MATZ

komponenten eines Gemisches analysieren will, und ein Nachteil, wenn es sich um den Nachweis von geringen Konzentrationen handelt. Wesentlich anders wird jedoch die Nachweisgrenze, wenn der Resonanz-Raman-Effekt zur Geltung kommt¹. Ist der Abstand zwischen einer Absorptionsstelle der betreffenden Substanz und der Erregerlinie nicht mehr groß, so wird die Intensität einiger Raman-Linien sehr stark. Insbesondere wächst bei Nitroverbindungen die Intensität der totalsymmetrischen Schwingung der NO_2 -

¹ Ein Bericht über den Resonanz-Raman-Effekt wurde a. a. O. von BEHRINGER und BRANDMÜLLER [11] gegeben. Dort auch ausführliches Literaturverzeichnis.

Gruppe im Wellenzahlbereich von etwa 1300 bis 1380 cm^{-1} stark an. SCHORYGIN u. Mitarb. [10] gaben an, daß sie unter diesen Bedingungen noch Konzentrationen von 1:10000 mit der photographischen Methode nachweisen konnten. Abb. 16 zeigt

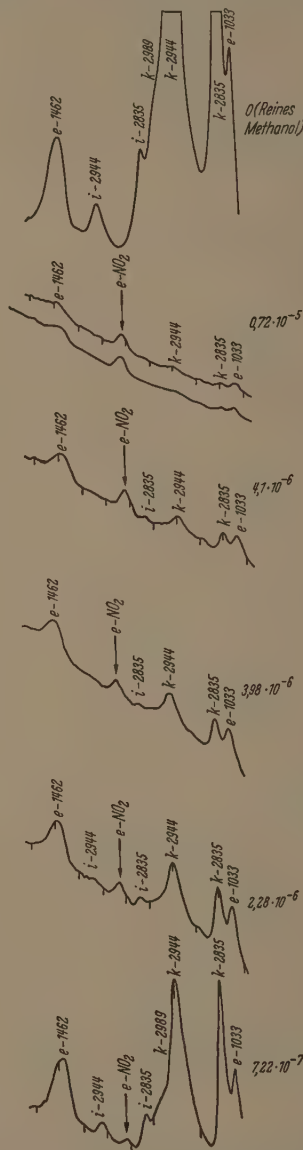


Abb. 17. Resonanz-Raman-Effekt von p-Nitrodimethylanilin in Methanol nach BEHRINGER [10]. Breite des Eingangs- und Ausgangspaltes 10 (bei Hg-e also etwa 5 cm^{-1}); Registriergeschwindigkeit 1 mm/min, Papervorschub 12 mm/min; SEV-Spannung 1200 V, Empfindlichkeitsstufe Zeitkonstante 2 sec; Brennerstrom 15,3 Amp., Brennspeisung 87 V; Temperatur der Probesubstanz 16° C

die Registrierkurven von p-Nitrodimethylanilin mit abnehmender Konzentration in Benzol, die von MATZ aufgenommen wurden². Da dem Resonanzeffekt die zunehmende Absorption entgegen wirkt, wie man deutlich aus der Abnahme der Intensität der 992 cm^{-1}

² Bisher unveröffentlichte Messung von G. MATZ, Bad Ludwigshafen a. Rhein. Für das Überlassen der Registrierkurven danken wir sehr.

Benzollinie erkennt, erhält man bei einer bestimmten Konzentration, im vorliegenden Fall bei etwa $0,5 \cdot 10^{-3}$, ein Maximum der Intensität der NO_2 -Linie. BEHRINGER [10] hat dieselbe Substanz, aber gelöst in Methanol, untersucht (Abb. 17). Die Intensität der NO_2 -Linie hat bei einer Konzentration von $4,1 \cdot 10^{-6}$ (d.h. 1 Molekül p-Nitrodimethylanilin auf 244000 Methanol-Moleküle) ihr Maximum. Aber auch noch bei einer Konzentration von $7,22 \cdot 10^{-7}$ ist die Linie deutlich zu sehen. Um die Reproduzierbarkeit zu




C. Molekülstrukturprobleme

Neben der Analyse hat der Raman-Effekt auch eine ausgedehnte Anwendung bei Problemen der Molekülstruktur gefunden.

I. Charakteristische Frequenzen und Intensitäten

1. Frequenzen. FENSKE u. Mitarb. [52] haben, wie schon erwähnt, die Raman-Spektren von 172 reinen Kohlenwasserstoffen registriert. Diese große Zahl

Tabelle 13. Charakteristische Frequenzen mit Intensitäts- und Depolarisationsgradangaben nach FENSKE, BRAUN u. Mitarb. [52]

Molekültyp bzw. Lage der Substitution	Wellenzahl cm^{-1}	Intensität	ρ_{\parallel}	Bemerkung
Aliphatische Olefine				
C=C	1600—1685	stark	0,15—0,3	
H ₂ C=CHR	1640—1655	stark		$R^{(n)}$ ist jeweils ein Kohlenwasserstoffradikal
H ₂ C=CRR'				
HRC=CHR'	1660—1685	stark		Bei Isomerie trans-Verb. 15 cm^{-1} höher als cis- Verb.
RR'C=CHR''				
RR'C=CR'R''				
RHC=CHR'	1420—1428			Bei Penten-1 und 2-Methyl-1-Buten nicht
Diolefine				
Monoolefine	1290—1300	stark	0,2—0,25 >0,3	
Diolefine				stärkere und schärfere Linien als bei Paraffinen und Olefinen
Aromaten				eine oder zwei Linien
	etwa 1600	stark		
	1373—1393	0,05—0,25		
	1430—1460			
Monosubstituierte Aromaten	614—620	>0,1	0,65—0,88	
	999—1006	0,55—0,9	0,1 —0,2	fällt zusammen mit Linie bei 1,3-subst. Aromaten
	1025—1035	0,1 —0,28	0,1 —0,2	fällt zusammen mit Linie bei 1,2-subst. Aromaten
	1183—1208	0,11—0,3		fällt zusammen mit Linie bei 1,4-subst. Aromaten
Disubstituierte Aromaten				
1,2-	1030—1050	0,23 —0,45		fällt zusammen mit Linie bei mono-subst. Aromaten
	1313—1350	0,015—0,11		
	1600			aufgespalten in 2 Linien im Abstand 20—25 cm^{-1} , ausgenommen bei 1,2-subst. Aromaten
1,3-	999—1006			fällt zusammen mit Linie bei mono-subst. Aromaten
1,4-	638—641	0,1 —0,18	0,7—0,9	
	1187—1200	0,15—0,35		fällt zusammen mit Linie bei mono-subst. Aromaten
Trisubstituierte Aromaten				
1,2,3-	479—482	0,1	0,64—0,76	
1,2,4-	465—476	0,08—0,22	0,3 —0,5	
1,3,5-	990—995	0,45—0,7		fällt zusammen mit Linie bei 1,3-subst. Aromaten
1,2,3,-; 1,3,5-; Hexa-	1600			fällt zusammen mit Linie bei 1,2,3-subst. Aromaten aber intensiver
Alkylcyclopentane				
	1450—1460			1470 cm^{-1} bei 1,3-Substitution
1,1-, 1,2-, 1,1,2-	884—899	stark	niedrig	wird schwächer mit zunehmender Länge der Seitenketten 1,3-, 1,13-, 1,2,3- haben keine starken Linien in diesem Bereich

zeigen ist das Spektrum der stärksten Konzentration $0,72 \cdot 10^{-5}$ zweimal hintereinander registriert und dann untereinander gelegt worden. Zum Vergleich sind jeweils die Registrierkurven der reinen Lösungsmittel ebenfalls wiedergegeben. Die Kurven der beiden Abbildungen sind mit der Registrieranordnung der Firma Steinheil Söhne, München, aufgenommen, Abb. 16 ist mit dem „Speedomax G“ Schreiber der Firma Leeds & Northrup, Abb. 17 mit dem Enographen der Firma Rohde & Schwarz, registriert. Diese Resonanz-Erscheinung wird die analytische Anwendungsmöglichkeit des Raman-Effektes bedeutend erweitern.

von Spektren erlaubte ihnen wichtige Beziehungen zwischen den charakteristischen Frequenzen und der Molekülkonfiguration aufzufinden. Die Autoren betonen, daß diese Zusammenhänge, die wir in der Tabelle 13 zusammengefaßt haben, Verbesserungen bei der Destillation, Extraktion und anderen Trennprozessen der höher schmelzenden Naphta- und Gasölfraktionen und zusammen mit den Ergebnissen der Ultrarotspektroskopie unschätzbare Vorteile beim Studium von Petroleumfraktionen bringen.

2. Intensitäten. Die charakteristischen Linien einer bestimmten Bindung oder Atomgruppe haben bei einer großen Anzahl von organischen Verbindungen,

insbesondere bei homologen Reihen, eine mehr oder weniger konstante, für die betreffende Bindung charakteristische Intensität, für die, wenn keine Konjugation vorliegt, eine Additivitätsregel gilt (vgl. Fußnote 1, S. 582). ALLEN und BERNSTEIN [4] haben die Raman-Spektren und Depolarisationsgrade von Chloräthanen bei 27° C mit dem White-Raman-Spektrometer bestimmt. Sie führen eine neue sorgfältige Zuordnung des gesamten Schwingungsspektrums durch. Teilweise verwenden sie dazu auch die Spektren von deuterierten Chloräthanen und können dann zur Zuordnung die Teller-Redlichsche Produktregel und die

Chlormethane, die WELSH, CRAWFORD, THOMAS und LOVE [120] im gasförmigen Zustand und ALLEN und BERNSTEIN im flüssigen Zustand gemessen haben, werden im wesentlichen dieselben Abhängigkeiten gefunden. Die Befunde sind jedoch hier nicht so klar, wie bei den Chloräthanen.

II. Wirkung der Deuterierung auf die Intensität

1. Benzol. In einer weiteren Arbeit haben ALLEN und BERNSTEIN [5] die Wirkung der Deuterierung auf die Intensität der Raman-Linien von Benzol untersucht. Ihre bemerkenswerten Ergebnisse für C_6H_6 und

Tabelle 14. Raman-Intensitäten von C_6H_6 , C_6D_6 und $1,3,5-C_6H_3D_3$ nach ALLEN und BERNSTEIN [5]

	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	Symmetrie- typ	ϱ_{beob}	ϱ_{wahr}	\bar{S}	S	S_{kor}
C_6H_6	606	E_{2g}	0,98	0,86	0,212	0,181	
	849	E_{1g}	0,95	0,86	0,079	0,105	
	992	A_{1g}	0,24	0,11	1,756	4,406	
	1178	E_{2g}	0,97	0,86	0,300	0,584	
	1584	E_{2g}	0,98	0,86	0,382	1,084	
	1606						
	3045		0,96	0,86	0,633	4,608	
	3061	A_{1g}	0,34	0,21	1,537	16,505	
C_6D_6	577	E_{2g}	0,98	0,86	0,169	0,146	
	661	A_{1g}	1,00	0,86	0,200	0,204	
	867	E_{2g}	1,00	0,86	0,214	0,305	
	945	A_{1g}	0,26	0,12	1,610	4,041	
	1560	E_{2g}	1,00	0,86	0,333	0,979	
	2264	E_{2g}	1,00	0,86	0,505	2,470	
	2292	A_{1g}	0,34	0,21	1,035	7,702	
$C_6D_3H_3$	374	E''	1,00	0,86	0,030	0,013	0,013
	594	E'	1,00	0,86	0,160	0,180	0,180
	710	E''	1,00	0,86	0,094	0,101	0,101
	832	E'	0,98	0,86	0,101	0,133	0,133
	955	A'_1	0,26	0,12	0,931	2,279	2,785*
	968	*	0,26	0,12	0,197	0,490	
	1003	A'_1	0,25	0,11	0,305	0,804	0,804
	1102	E'	1,00	0,86	0,092	0,169	0,169
	1396	E'	1,00	0,86	0,020	0,049	0,049
	1576	E'	1,00	0,86	0,266	0,767	0,925*
	2273	E'	1,00	0,86	0,110	0,523	0,523
	2283	A'_1	0,36	0,22	0,342	2,422	2,422
	3054	$A'_1 + E'$	0,51	0,36	0,772	7,730	7,730

* Diese Linie rührt her von einer Verunreinigung mit $m-C_6H_4D_2$.

** Korrigiert für 17,5% $m-C_6H_4D_2$ Verunreinigung.

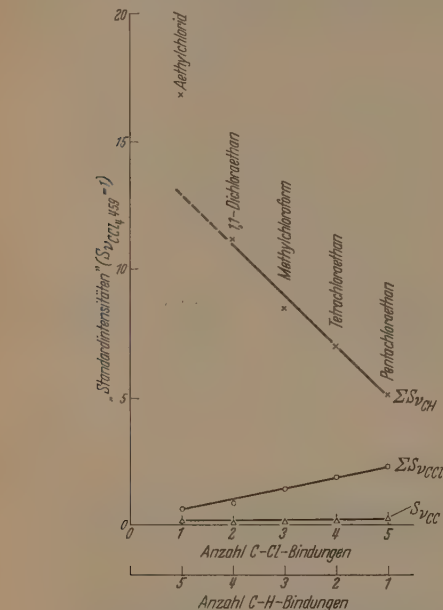


Abb. 18. Raman-Intensitäten bei Chloräthanen nach ALLEN und BERNSTEIN [4]

Bernstein-Pullinsche Summenregel [15] heranziehen. Die integrierten Intensitäten der einzelnen Linien geben sie in ihrer früher [14] angegebenen Standardintensität an. In Abb. 18 sind ihre Ergebnisse für die Summen dieser Standardintensitäten der einzelnen Schwingungsformen in Abhängigkeit von der Anzahl der C—Cl- bzw. C—H-Bindungen im jeweiligen Molekül aufgetragen. Zum Beispiel bedeutet $\sum S\nu_{CCl}$ die Summe der Standardintensitäten aller C—Cl-Streckschwingungen des betreffenden Moleküls. Bei Pentachloräthan z.B. setzt sich diese Summe aus 5 Gliedern zusammen. ν bedeutet Valenzfrequenzen. Aus der Abb. 18 erkennt man deutlich den linearen Anstieg von $\sum S\nu_{CCl}$ mit der Anzahl der C—Cl-Bindungen im ganzen Bereich. Entsprechend dazu nimmt $\sum S\nu_{CH}$ mit der Anzahl der C—H-Bindungen linear vom Pentachloräthan bis zum 1,1-Dichloräthan zu. Bei Äthylchlorid ist $\sum S\nu_{CH}$ größer als es nach einem linearen Anstieg gemäß den fünf C—H-Bindungen entsprechen würde. Die Intensität der C—C-Streckschwingung ist bei allen Molekülen annähernd gleich. Die Summe der Intensitäten der C—Cl- bzw. C—H-Deformationsschwingungen sind nicht linear abhängig von der Anzahl der C—Cl- bzw. C—H-Bindungen. Für die Intensitäten der Raman-Linien der

C_6D_6 sind in Tabelle 14 angegeben. ϱ_{beob} ist der beobachtete Depolarisationsgrad für natürliches Einfallslight und ϱ_{wahr} enthält die Konvergenzkorrektur nach RANK und KAGARISE [94]. \bar{S} ist das Verhältnis der gemessenen integrierten Intensitäten der entsprechenden Raman-Linie zur ν_{CCl_4} 458-Referenzlinie, korrigiert nur bezüglich der spektralen Empfindlichkeit der Meßanordnung, also $\bar{S} = (J^*/J_{458}^*) \cdot (\sigma/\sigma_{458})$. \bar{S} ist auf $\pm 2\%$ genau, während die Angaben in ihrer Standardintensitätsskala (Spalte S) einen Fehler von $\pm 10\%$ haben. Die Tabelle 14 enthält auch ihre Ergebnisse für das Raman-Spektrum von $1,3,5-C_6H_3D_3$. Die Linie 968 cm^{-1} ist auf eine Verunreinigung mit $1,3-C_6H_4D_2$ zurückzuführen. Da die entsprechenden totalsymmetrischen Linien 992 cm^{-1} und 945 cm^{-1} in C_6H_6 bzw. C_6D_6 sich in ihrer Intensität nur um etwa 10% unterscheiden, wird angenommen, daß die Linie 955 cm^{-1} in $C_6H_3D_3$ und die Linie 968 cm^{-1} in $C_6H_3D_3$ die gleiche Standardintensität haben. Daraus folgt, daß die Verunreinigung mit $1,3-C_6H_4D_2$ etwa 17,5%

beträgt. Die Standardintensität der 995 cm^{-1} -Linie des reinen $\text{C}_6\text{D}_3\text{H}_3$ ist also 2,785. Bis auf diese Linie und die Linie 1576 cm^{-1} überlagern sich alle Linien der reinen Substanz mit der störenden dideuterierten Verbindung, was zu einem maximalen Fehler von 17,5% bei den Standardintensitäten S führt. ALLEN und BERNSTEIN diskutieren ihre Meßergebnisse folgendermaßen: a) Bei den A_{1g} - und E_{2g} -Schwingungen ist eine leichte Abnahme der Intensität, bei den E_{1g} -Schwingungen jedoch ein Anwachsen der Intensität bei der Deuterierung erkennbar. Dieses Verhalten haben LORD und TELLER [72] schon 1937 gefordert. b) Letztere haben auch die relativen Intensitäten der A_{1g} -Schwingungen beim C_6H_6 und C_6D_6 berechnet unter der Annahme, daß die Ableitung der Polarisierbarkeit und der Anisotropie nach den Normalkoordinaten sich bei der Deuterierung nicht ändert. Nach ihren Formeln errechnet sich für die von ALLEN und BERNSTEIN verwendete Intensitätsgröße S' ($=S \cdot 458/\Delta\nu$) der beiden A_{1g} -Schwingungen von C_6D_6 (945 und 2292 cm^{-1}) die Werte $S' = 2,17 \pm 0,35$ bzw. $1,25 \pm 0,20$, während die Messung die Werte 1,965 bzw. 1,511 ergab. ALLEN und BERNSTEIN bemerken, daß ihre Resultate eine befriedigendere Prüfung der Überlegungen von LORD und TELLER darstellen, als letztere in ihrer Originalarbeit geben konnten. c) Die Anwendung desselben Verfahrens auf die Berechnung der Intensitäten der A_1 -Schwingungen beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_3$ führt jedoch nur bei der Linie 955 cm^{-1} zu einem befriedigenden Ergebnis. Bei den Linien 1003 und 2283 cm^{-1} liegen die berechneten S' -Werte weit oberhalb der Fehlergrenze. Die Ursache für dieses Versagen vermuten ALLEN und BERNSTEIN in dem Umstand, daß bei der Berechnung nur eine einfache Valenzkraft-Potentialfunktion verwendet wurde und die Berechnung der Intensitäten sehr empfindlich auf die Werte der benützten Kraftkonstanten sei. d) Eine Unstimmigkeit bei der Zuordnung der Linie 3054 cm^{-1} von $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_3$ zwischen LANGSETH und LORD [65] einerseits und ANGUS, INGOLD und LECKIE [7] andererseits konnten ALLEN und BERNSTEIN durch eine genaue Messung des Depolarisationsgrades zugunsten der Zuordnung von LANGSETH und LORD entscheiden. e) CRAWFORD [43] hat eine Regel für die Summe der Intensitäten von Raman-Linien einer Rasse bei Isotopensubstitutionen angegeben. Solange die Bedingungen der Bestrahlung und der Beobachtung für die isotypen Moleküle die gleichen sind, gilt

$$\sum_a (\bar{S}_{1a}/K_{1a} \cdot \Delta\nu_{1a}) = \sum_a (\bar{S}_{2a}/K_{2a} \cdot \Delta\nu_{2a}). \quad (29)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die isotypen Moleküle C_6H_6 bzw. C_6D_6 . Zu summieren ist über die Anzahl a der Schwingungen einer Rasse. $\Delta\nu_{1a}$ bzw. $\Delta\nu_{2a}$ sind die Wellenzahlen der einander entsprechenden Raman-Linien. Ferner ist $K_{1a} = (\nu - \Delta\nu_{1a})^4 \cdot [1 - \exp(-1,44\Delta\nu_{1a}/T)]^{-1}$, wobei ν die Wellenzahl der Erregerlinie und T die absolute Temperatur ist. Die Gl. (29) gilt unter den Voraussetzungen, daß die Kraftkonstanten der im allgemeinen quadratischen Potentialfunktion sich bei der Isotopensubstitution nicht ändern, daß sich die Polarisierbarkeits- und Anisotropieableitungen ebenfalls nicht ändern und daß Anharmonizitätseffekte vernachlässigt werden können. Für die zwei A_{1g} -Schwingungen ergibt (abgesehen von einem Faktor 10^{-21}) die linke Seite der

Gl. (29) den Wert 10,78, die rechte Seite dagegen den Wert 9,70. Für die vier E_{2g} -Schwingungen errechnet sich die Summe der linken Seite zu 4,93, dagegen die der rechten Seite zu 4,37. Die schlechte Übereinstimmung hat nach ALLEN und BERNSTEIN ihren Grund in dem experimentellen Fehler, der davon herrührt, daß die totalsymmetrische C—H-Schwingung und die 3045 cm^{-1} E_{2g} -Schwingung von Benzol und die entsprechenden Schwingungen von schwerem Benzol sich etwas überlagern und deshalb nur mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 10\%$ in der Intensität aufgelöst werden können. f) Speziell für parallele Einstrahlung natürlichen Lichtes und Beobachtung unter 90° geht Gl. (29) über in eine Summenregel für die Depolarisationsgrade bei Isotopensubstitution:

$$\left. \begin{aligned} \sum_a [\bar{S}_{1a}/K_{1a} \Delta\nu_{1a} (1 + \varrho_{1a})] \\ = \sum_a [\bar{S}_{2a}/K_{2a} \Delta\nu_{2a} (1 + \varrho_{2a})] \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Für den einfachen Fall, wenn nur eine Schwingung einer Symmetriegruppe vorhanden ist (z.B. die A_{1g} -Schwingung im CH_4), folgt aus dieser Gl. (30), daß der Depolarisationsgrad ϱ bei vollständiger Isotopensubstitution (z.B. CD_4) ungeändert bleibt. Wenn es mehrere Schwingungen einer Symmetriegruppe gibt, dann müssen die Depolarisationsgrade der entsprechenden Linien nicht unbedingt einander gleich sein. Früher (s. Abschnitt A, III) haben BERNSTEIN und ALLEN [14] gezeigt, daß das Verhältnis $\bar{S}/(1 + \varrho)$ unabhängig von den experimentellen Bedingungen ist, vorausgesetzt, daß bei der Bestrahlung von einem mittleren Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Beobachtungsrichtung gesprochen werden kann. Da nach Gl. (15) $\bar{S}_{1a}/K_{1a} (1 + \varrho_{1a}) = \text{const} \cdot S/\Delta\nu_{1a}$ folgt, kann man die Summenregel in der Standardintensität S schreiben

$$\sum_a (S_{1a}/\Delta\nu_{1a}^2) = \sum_a (S_{2a}/\Delta\nu_{2a}^2). \quad (31)$$

Für die A_{1g} -Schwingungen von C_6H_6 errechnet sich aus Tabelle 14 (abgesehen von einem Faktor 10^{-6}) für die linke Seite dieser Gleichung der Wert 6,24, während für dieselbe Schwingungsrasse von C_6D_6 die Summe der rechten Seite 6,00 ergibt. Für die E_{2g} -Schwingungen wird die linke Seite 1,84, die rechte Seite 1,73, womit eine befriedigende experimentelle Bestätigung der Gl. (31) gegeben ist.

2. *Acetonitril und Methylchloroform.* Diese beiden Raman-Intensitätssummenregeln hat BERNSTEIN zusammen mit EVANS [50] auch für die isotypen Homologe CH_3CN , CD_3CN , CH_2CCl_3 und CD_2CCl_3 geprüft. Zuerst führen sie eine sorgfältige Frequenzzuordnung durch, wozu auch die Depolarisationsgrade gemessen und die Ultrarotspektren der deuterierten Substanzen aufgenommen wurden. Die Teller-Redlichsche Produktregel ist für beide Paare von Molekülen für die Schwingungen vom A_1 - und E -Typ gut erfüllt. Die Crawfordsche Intensitätssummenregel wird in ihren beiden Formen (30) und (31) nachgeprüft. Eine Voraussetzung ihrer Gültigkeit ist, daß sich die Ableitungen der Polarisierbarkeit und der Anisotropie nach den Normalkoordinaten bei der Isotopensubstitution nicht ändert, was nahezu der Fall ist, wenn keine Rotation vorkommt, die die Gleichgewichtspolarisierbarkeit des Moleküls in dem betreffenden Schwingungssymmetriotyp ändert. Nur die A_1 -Schwingungen von

CH_3CN und CH_3CCl sind von diesem Typ und die Summenregeln sind dafür gut erfüllt. Obwohl ihre Gültigkeit nicht für die E -Schwingungen zu erwarten ist, wenden EVANS und BERNSTEIN die Regeln doch versuchsweise auch für diese an und finden bei CH_3CN und CD_3CN eine mäßige, bei den beiden Methylchloroformen eine sehr gute Übereinstimmung. Sie führen dies Ergebnis auf die Tatsache zurück, daß die E -Typ-Rotationsfrequenz bei der Deuterierung sich im Methylchloroform weniger ändert als im Acetonitril.

III. Bestimmung von Molekülparametern

1. Bindungspolarisierbarkeit.

Nach DENBIGH [45] kann man jeder Valenzbindung eines Moleküls eine gewisse Bindungspolarisierbarkeit zuschreiben, aus denen sich die gesamte Polarisierbarkeit des Moleküls additiv zusammensetzt. Diese Annahme liegt auch der Theorie von WOLKENSTEIN [121] zugrunde. Nach BELL [12] kann man die Ableitung der Bindungspolarisierbarkeit nach dem zwischenatomaren Abstand in der Gleichgewichtslage, also die Größe $\alpha' = (\partial\alpha/\partial r)_r$, aus dem Intensitätsverhältnis der totalsymmetrischen Raman-Linie (i_R) und der Rayleigh-Linie (i_E) berechnen aus der Gleichung

$$\alpha'_{A-B} = \alpha_{A-B}^2 \left(\frac{\nu}{\nu - \Delta\nu} \right)^4 \frac{i_R}{i_E} \frac{\rho RT \beta}{M} \frac{8\pi^2 \mu \Delta\nu c}{h} \quad (32)$$

Darin bedeuten α_{A-B} bzw. α'_{A-B} die Bindungspolarisierbarkeit, bzw. ihre Ableitung, welche zur Bindung zwischen den Atomen A und B gehört; μ ist die reduzierte Masse. Der Faktor $\rho RT \beta / M$ in dem ρ die Dichte, M das Molekulargewicht und β die isotherme Kompressibilität ist, dient zur Umrechnung der Rayleigh-Streuung der Flüssigkeit auf gasförmigen Zustand¹. CHIEN und BENDER [42] rechnen aus Gl. (32) unter Benutzung von Maximalintensitäten die Größe α'_{A-B} für die Valenzschwingung der C—Cl-Bindung in CCl_4 und der C—H-Bindung in C_6H_6 aus. Ihre Ergebnisse enthält Tabelle 15.

Tabelle 15. Ableitung von Bindungspolarisierbarkeiten; nach CHIEN und BENDER [42]

Bindung	C—Cl in CCl_4	C—H in C_6H_6
Bindungspolarisierbarkeit α (10^{-24} cm^3)	2,6	0,65
$\alpha' = (\partial\alpha/\partial r)_r$ (10^{-16} cm^2)	1,2	0,14
Bindungsabstand r_0 (Å)	1,76	1,08

Die Bindungspolarisierbarkeiten der C—Cl- und C—H-Bindungen von CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 vergleichen LONG, MILNER und THOMAS [71]. Mit der in [70] beschriebenen Apparatur messen sie die Intensitäten der Raman-Linien dieser Stoffe. Dabei wenden sie die in Abschnitt A, V, 5 erwähnte Methode von BERNSTEIN und ALLEN [14] an. Zur Herstellung definierter Einstrahlungsbedingungen umwickeln sie das Raman-Streurohr mit einer Polarisationsfolie, die nur solches Licht durchläßt, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Rohrachse schwingt, und nehmen an, daß dann keine Korrektur für die Apparetpolarisation mehr notwendig ist. Die Abhängigkeit der gemessenen

Intensität vom Brechungsindex der Streusubstanz wird diskutiert und die entsprechende Betrachtung von BERNSTEIN und ALLEN [14] vertieft. Der Entartungsgrad der Linien und die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur wird berücksichtigt. So erhalten schließlich Werte für das Verhältnis

$$S_{ij} = \frac{45\alpha_j'^2 + 7\gamma_j'^2}{45\alpha_{\text{CCl}_4, 459}'^2 + 7\gamma_{\text{CCl}_4, 459}'^2} \quad (33)$$

Durch Kombination mit den Depolarisationsgraden gewinnen sie daraus die relativen Einzelwerte von α_j' und γ_j' , bezogen auf $45\alpha_{\text{CCl}_4, 459}'^2 = 1,00$.

Mit Hilfe der in [68] und [69] abgeleiteten Formeln berechnen sie die Bindungspolarisierbarkeitsänderungen. Dabei zeigt sich, daß der Wert von $\alpha_{\text{C-Cl}}$ für CCl_4 beträchtlich größer wird als für CHCl_3 und CH_2Cl_2 . Um diese Abweichung zu beseitigen lassen sie die Voraussetzung, daß sich die Bindungspolarisierbarkeit bei reinen Deformationsschwingungen nicht ändert, fallen und erhalten jetzt viel bessere übereinstimmende Werte. Die Ergebnisse für $\alpha_{\text{C-Cl}}$ werden dadurch kaum beeinflusst. Auch einige Beispiele für Bindungsanisotropien werden angegeben. Zum Abschluß werden die erhaltenen Mittelwerte der Bindungspolarisierbarkeitsänderungen unter Annahme zweier verschiedener Kraftfelder wieder zu den Ableitungen der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten zusammengesetzt und das Ergebnis mit den Ausgangswerten verglichen.

2. Spur und Anisotropie des Tensors der Ableitung der Bindungspolarisierbarkeit

STUART [109] und MATOSI [77] bemerkten, daß es aus molekulartheoretischen Gründen wünschenswert wäre, genaue Messungen des Verhältnisses der Intensitäten von Raman- und Rayleigh-Linien durchzuführen. Ein Vorteil der photoelektrischen Methode in der Raman-Spektroskopie ist die Möglichkeit, die Intensitätsverhältnisse der Linien auch dann genau messen zu können, wenn die Unterschiede in den Intensitäten groß sind. CHIEN und BENDER [42] haben das Intensitätsverhältnis von Raman- zu Rayleigh-Linien für die Flüssigkeiten CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 und C_6H_6 bestimmt. Sie verwendeten allerdings die Maximalintensitäten, ebenso wie STAMM und SALZMAN [106], die dieses Verhältnis für C_6H_6 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ angeben. Die Werte der letzteren für C_6H_6 stimmen mit den entsprechenden von CHIEN und BENDER jedoch nur in der Größenordnung überein. BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31] berichten von Messungen des Intensitätsverhältnisses von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff. Ausgangspunkt der genauen Intensitätsmessung war die Arbeit von BERNSTEIN und ALLEN [14]. Zusätzlich zu den dort angegebenen verschiedenen Korrekturen ist bei der Messung der Intensität der Rayleigh-Linie vor allem noch der Umstand zu berücksichtigen, daß diese als kohärente Streustrahlung durch die Nahordnung in der Flüssigkeit um einen bestimmten Faktor geschwächt wird. Dieser Faktor war zu berücksichtigen, da alle verwendeten theoretischen Ausdrücke für die Intensität der Rayleigh- (und Raman-) Linien in Streue nur für den gasförmigen Zustand gelten. Unter Zuhilfenahme der schwankungstheoretischen

¹ Dieser Faktor ist unvollständig, siehe BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31].

Tabelle 16. *Spur und Anisotropie des Tensors der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten für die Eigenschwingungen des CCl₄-Moleküls nach BRANDMÜLLER und SCHRÖTTER [31]*

1		ν_2 e—218 cm ⁻¹	ν_4 e—314 cm ⁻¹	ν_1 e—458 cm ⁻¹	ν_3 e—762/790 cm ⁻¹
2	Symmetrietyp	E	F_2	A_1	F_3
3	beob. integr. Intensität*	4,41 ± 0,08	5,12 ± 0,09	6,05 ± 0,09	4,32 ± 0,06
4	korrr.** integr. Intensität*	1,60 ± 0,07	2,37 ± 0,09	6,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1
5	α'_j [10 ⁻⁴ cm ² g ⁻¹] 1. Wahl der	0 ± 0,1	0 ± 0,2	± 1,1 ± 0,1	0 ± 0,2
6	$\gamma_j'^2$ [10 ⁻⁸ cm ² g ⁻¹] Normierung	0,55 ± 0,08	0,8 ± 0,1	0,13 ± 0,1	2,4 ± 0,3
7	α'_j [10 ⁻¹⁶ cm ²] 2. Wahl der	0 ± 1	0 ± 1,3	8,6 ± 0,8	0 ± 0,9
8	$\gamma_j'^2$ [10 ⁻³² cm ⁴] Normierung	32 ± 4	46 ± 5	7,4 ± 6	50 ± 7

* Die Intensität von Hg-e ist 1000 gesetzt.
 ** Die Korrektion enthält die spektrale Empfindlichkeit, Berücksichtigung der Konvergenz, des Frequenzfaktors und der Temperaturabhängigkeit.

Streuformel wurde der Schwächungsfaktor zu 8,4 ± 0,9 bestimmt. Für den relativ geringen Wert der Fehlergrenze dieses Faktors war eine neuere Arbeit von CARPENTER und KRIGBAUM [38] über das „Rayleigh-Verhältnis“ sehr entscheidend. Als Maß für die von PLACZEK angegebenen Ausdrücke für die Intensitäten der Raman- bzw. Rayleigh-Linien wurden die nach H. (15) korrigierten relativen integrierten Intensitäten eingesetzt. Mit diesen Gleichungen und mit den von DOUGLAS und RANK [46] gemessenen Depolarisationsgraden konnte die Spur 3 α'_j und die Anisotropie $\gamma_j'^2$ des Tensors der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten für die Eigenschwingungen j des CCl₄-Moleküls berechnet werden. Die Entartung wurde berücksichtigt. Die Zahlenwerte für α'_j und $\gamma_j'^2$ und ihre Dimensionen hängen ab von der Wahl der Normierung der Normalkoordinaten, die willkürlich ist. Üblicherweise erfolgt diese Normierung

bemerkenswert erscheint hierbei, daß die von BERNSTEIN und ALLEN angegebene Methode, wie man aus der bequemer ablesbaren Maximalintensität und der

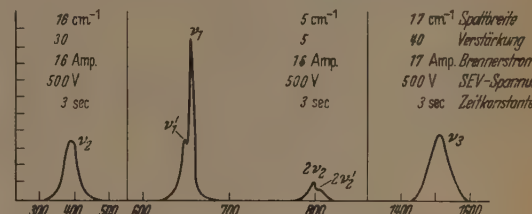


Abb. 19. Raman-Spektrum von flüssigem CS₂ nach EVANS und BERNSTEIN [51]

Halbwertsbreite einer Linie die integrierte Intensität berechnen könne, nicht voll befriedigend ist (vgl. Abschnitt A, V, 5).

Tabelle 17. *Raman- und Ultrarot-Spektrum von flüssigem CS₂ nach EVANS und BERNSTEIN [51]*

Zuordnung	Im Raman-Effekt	ν * cm ⁻¹	Raman-Effekt				Ultrarot ν cm ⁻¹
			ν cm ⁻¹	ϵ_{beob}	ϵ_{korrr}	I_{wahr} **	
ν_2	verboten	648,3	390	0,79	0,63 ± 0,15	9,73	393 stark
ν_1	erlaubt	656,5	648	0,41	0,25 ± 0,03	488	654 schwach
$2\nu_2$	durch Fermi-Resonanz erlaubt	796,0	797				789 } sehr
$2\nu_2'$	erlaubt	804,9	804	0,40	0,25 ± 0,03	94,2	809 } schwach
ν_3	verboten		1515	0,79	0,63 ± 0,03	6,94	nicht gemessen

* Nach HERZBERG [61].
 ** Die Intensität der 458 cm⁻¹ Linien von CCl₄ ist gleich 100 gesetzt.

daß die Normalkoordinaten die Dimension einer Länge mal der Wurzel einer Masse haben. Diese Normierung wird gewählt, da bei dieser Wahl die Massen nicht eingehen und nach PLACZEK die Wahl der reduzierten Massen im allgemeinen nicht willkürfrei ist. Für diese übliche Normierung errechnen sich die Werte von Tabelle 16 Zeile 5 und 6. Bisweilen wählt man auch eine solche Normierung der Normalkoordinaten, daß diese die Dimension einer reinen Länge erhalten. Hierbei gehen dann die reduzierten Massen ein, für die sich selbst bei einem so einfachen Molekül, wie es das CCl₄-Molekül ist, für die 762/790 cm⁻¹-Schwingung schon ein ziemlich komplizierter Ausdruck ergibt. Für diese zweite Möglichkeit der Normierung errechnen sich die Werte von Zeile 7 und 8. Es werden auch noch einige Vergleiche mit den Ergebnissen anderer Autoren durchgeführt. Besonders

3. Verhältnis von Grundton zu Oberton bei CS₂ aus der Fermi-Resonanz

Das Raman-Spektrum von Schwefelkohlenstoff, flüssig und als Lösung in Cyclopentan, haben EVANS und BERNSTEIN [51] registriert und die integrierten Intensitäten und Depolarisationsgrade bestimmt. Ihre Ergebnisse zeigt Abb. 19 und Tabelle 17. Bei einem dreiatomigen linearen Molekül sind 4 Normalschwingungen zu erwarten. ν_2 ist zweifach entartet. Im Raman-Effekt ist nur die A_g -Schwingung ν_1 erlaubt. Trotzdem treten die verbotenen Linien ν_2 und ν_3 schwach auf. Die genauen Werte für ν haben EVANS und BERNSTEIN dem Buch von HERZBERG [61, S.277] entnommen. Die beobachteten Depolarisationsgrade wurden nach der Konvergenzkorrektur von RANK und KAGARISE [94] umgerechnet. Die integrierten Intensitäten wurden relativ zur Linie 458 cm⁻¹ von

CCl_4 gemessen, die unter den gleichen apparativen Bedingungen aufgenommen wurde, und sind für die spektrale Empfindlichkeit σ des Multipliers und für den Konvergenzfehler nach BERNSTEIN und ALLEN [14] korrigiert. Das Ultrarotspektrum wurde mit einem Perkin-Elmer 12C gemessen. Der auffallendste Zug des Raman-Spektrums von CS_2 ist das Auftreten von zwei starken Banden. Die Ursache dafür ist die Störung durch die Fermi-Resonanz zwischen dem Grundton ν_1 und dem Oberton $2\nu_2$. Die beiden schwachen Trabanten ν'_1 und $2\nu'_2$ sind Fermi-Resonanzlinien, die davon herrühren, daß im CS_2 -Molekül schon bei Zimmertemperatur der Schwingungszustand $\nu_1 \approx 668 \text{ cm}^{-1}$ etwas angeregt ist. Die nun vorliegenden genauen Frequenz- und Intensitätswerte gestatten eine eingehende Analyse der Fermi-Resonanz, die etwas ausführlicher geschildert werden soll, da die hier gegebene Darstellung zum Teil über die von EVANS und BERNSTEIN hinausgeht. Im folgenden seien ν_1^0 und ν_2^0 die Wellenzahlen der ungestörten Schwingungen. Zur Abkürzung gelte $2\nu_2^0 - \nu_1^0 = \Delta$. Dann gilt nach PLACZEK, wenn ν_2 bereits eine entartete Schwingung ist, für den Abstand x_2 der beiden beobachteten Hauptkomponenten $2\nu_2$ und ν_1 (P ist ein Maß für die Kopplungsenergie)

$$x_2 = \sqrt{\Delta^2 + 16P^2} \quad (34)$$

und für den Abstand x_3 der beiden beobachteten Trabanten $2\nu'_2$ und ν'_1

$$x_3 = \sqrt{\Delta^2 + 32P^2}. \quad (35)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich mit den Zahlenwerten aus Tabelle 17 die Größen $|\Delta| = 120,0 \text{ cm}^{-1}$ und $|P| = 17,8 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. (PLACZEK hat aus den seinerzeit bekannten Frequenzwerten $\Delta = -106 \text{ cm}^{-1}$ und $|P| = 33 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.) Nach PLACZEK ist das Intensitätsverhältnis der beiden Hauptkomponenten

$$\frac{J_{2\nu_2}}{J_{\nu_1}} = \left(\frac{\sqrt{x_2 - |\Delta|} \cdot \alpha_1 + \sqrt{x_2 + |\Delta|} \cdot \alpha_2}{\sqrt{x_2 + |\Delta|} \cdot \alpha_1 \pm \sqrt{x_2 - |\Delta|} \cdot \alpha_2} \right)^2. \quad (36)$$

Darin bedeutet

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_1} \right)_0 \cdot b_1 \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_2^2} \right)_0 \cdot b_2^2 \cdot \sqrt{2}.$$

$b_j = \sqrt{\hbar/8\pi^2\nu_j}$ sind die Nullpunktsamplituden. Das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem ob P und Δ gleiches oder verschiedenes Vorzeichen haben. Gl. (36) gilt, wenn die Tensoren α_1 und α_2 die gleiche relative Anisotropie haben. Diese Forderung ist beim CS_2 zufällig erfüllt, da die Depolarisationsgrade für die beiden Fermi-Komponenten einander gleich sind (vgl. PLACZEK [90], S. 330). EVANS und BERNSTEIN schätzen aus ihrer Registrierkurve ab, daß die ν'_1 -Linie $648,3 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr ein Drittel zur Gesamtintensität 488 und die $2\nu'_2$ -Linie $804,9 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr zwei Fünftel zur Intensität 94,2 des Doubletts 796/805 beitragen. Daraus errechnen sie das Verhältnis $J_{2\nu_2}/J_{\nu_1} = 0,174$. Mit diesem Wert kann man aus Gl. (36) das Verhältnis $|\alpha_2/\alpha_1| = 0,1283$ bestimmen. Dies entspricht einem ungestörten Intensitätsverhältnis α_2^2/α_1^2 des Obertons zum Grundton 1:61. Für die beiden Trabanten errechnet sich das Intensitätsverhältnis $J_{2\nu'_2}/J_{\nu'_1} = 0,232$. Damit kann man aus Gl. (36), wenn man x_2 durch x_3 ersetzt, ebenfalls das Intensitätsverhältnis des Obertons zum Grundton

errechnen; man erhält ziemlich genau 1:100. PLACZEK hat aus dem von PIENKOWSKI [89] photographisch gemessenen Verhältnis der Hauptkomponenten $J_{2\nu_2}/J_{\nu_1} = 0,32$ das Oberton- zu Grundtonverhältnis 1: berechnet, „was zwar noch etwas hoch, aber durchaus möglich ist“. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie die photoelektrische Registrierung auf Grund der genaueren Intensitätsmessung mit der Theorie besser übereinstimmende Ergebnisse bringt. Das zu erwartende Intensitätsverhältnis von Grundton zu Oberton muß in der Größenordnung 1:100 liegen. Da die Summe der Wellenzahlen der ungestörten Schwingungen $2\nu_2^0 + \nu_1^0$ die gleiche sein muß, wie die der gestörten, kann man die Lage der ungestörten Schwingungen errechnen. Man findet $\nu_1^0 = 666,2 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2^0 = 393,1 \text{ cm}^{-1}$. Der letzte Wert stimmt ausgezeichnet mit der beobachteten Ultrarotlinie überein.

IV. Zwischenmolekulare Kräfte

1. Verbotene Linien im flüssigen CS_2

Neben der Fermi-Resonanz ist das Raman-Spektrum von flüssigem CS_2 wegen des Auftretens der verbotenen Linien von Interesse, deren Intensitäten Abhängigkeit von der Konzentration von CS_2 Cyclopentan von EVANS und BERNSTEIN [51] gemessen wurde. Die Depolarisationsgrade der Doublets, ihre Frequenzen und ihre Gestalt ändern sich hierbei nicht. Die Wellenzahl der ν_2 -Linie erniedrigt sich etwas zu 387 cm^{-1} in verdünnter Lösung. Aus den Abb. 20, 21 und 22 sieht man, daß die Banden bei 650 und 800 cm^{-1} (im wesentlichen ν_1 und $2\nu_2$) nicht merklich von einer linearen Konzentrationabhängigkeit abweichen, während die verbotene Linie ν_2 (390 cm^{-1}) einen ganz anderen Verlauf zeigt, was nur eine Folge der zwischenmolekularen Wechselwirkung sein kann. Das Intensitätsverhältnis der erlaubten Doublets relativ zueinander ist im ganzen Konzentrationsbereich annähernd konstant, während sich die relative Intensität der ν_2 -Linie mit zunehmender Verdünnung rasch dem Wert Null nähert. Wenn man nach BUCHHEIM [36] annimmt, daß das Verhältnis der verbotenen Linie ν_2 zur erlaubten Linie ν_1 proportional zum Quadrat der Feldstärke ist, so findet man eine Proportionalität zur Potenz 3 der Volumenkonzentration, was nach Abb. 23 gut erfüllt ist. Aus der Tatsache, daß beide verbotenen Linien ν_2 und ν_3 polarisiert sind, schließen EVANS und BERNSTEIN, daß die Verzerrung des CS_2 -Moleküls in Flüssigkeitsverband infolge der zwischenmolekularen Kräfte so geartet ist, daß nur mehr eine Symmetrieebene als Symmetrieelement vorhanden ist, so daß das Molekül nicht mehr zur Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ sondern zur Gruppe C_2 gehört, in der alle drei Grundschwingungen im Raman-Effekt erlaubt und polarisiert sind. Eine Verzerrung wird also nicht nur in der SCS-Achse, sondern auch senkrecht zu ihr erfolgt. Das C-Atom eines CS_2 -Moleküls übt demnach eine Wechselwirkungskraft auf nur ein S-Atom eines anderen Moleküls aus. Die Autoren betonen das unterschiedliche Verhalten von flüssigem CO_2 und CS_2 .

2. Lösungen

Im Anschluß an frühere Messungen von BOBOWITSCH [18], [19] über die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Raman-Linien haben BOBOWITSCH

nd TULUB [26] den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte in Lösungen auf die Intensität der Ramanlinien untersucht. Dazu registrierten sie die Spektren der reinen Substanzen Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Hexan, Chloroform, Äthylalkohol und Aceton und von 50%igen Lösungen zwischen ihnen. Ihre Ergebnisse sind folgende: Bei Lösungen von Substanzen mit polaren und unpolaren Molekülen wird in der Regel die Intensität aller Linien der unpolaren Substanzen mehr geschwächt, als dem Konzentrationsverhältnis entsprechen würde, dagegen sind alle Linien der polaren Substanzen intensiver. Aber auch bei gewissen Lösungen unpolarer bzw. schwach polarer Substanzen, wo man eine Additivität erwarten würde, kommt es vor, daß Linien der einen Komponente schwächer werden, z. B. bei Tetrachlorkohlenstoff bzw.

wendungen und auch bei der Erforschung von gewissen Grundproblemen, wie der Frage des Einflusses des Aggregatzustandes auf den Charakter des Streuspektrums, es häufig mit Kristallpulvern zu tun hat. Sie verwenden einen wendelförmigen Hg-Niederdruckbrenner, ähnlich dem Toronto-Brenner. Das zu untersuchende Pulver befindet sich in einem Kegelrohr. Wegen des geringen Untergrundes des Brenners war kein Primärfilter notwendig. Lediglich die kurzen Wellenlängen wurden durch ein Filter absorbiert. Als Sekundärfilter zur Schwächung der Erregerlinie 4358 Å diente eine wäßrige Lösung von Kaliumferriocyanid (rot, Molarität etwa 0,003 in 8 mm Schichtdicke) vor dem Eintrittspalt des Gitterspektrographen. Ein blaues Glasfilter BG-25 an derselben Stelle sollte den langwelligen Teil des Spektrums schwächen. Mit dieser

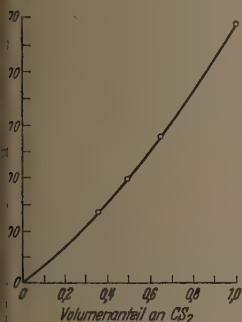


Abb. 20

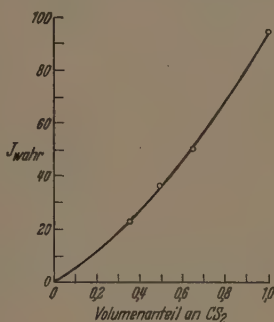


Abb. 21

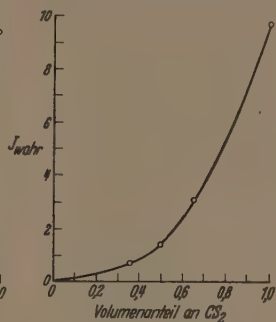


Abb. 22

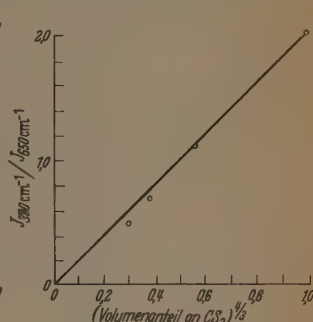


Abb. 23

Abb. 20. Intensität des 650 cm⁻¹-Doublets (ν₁) von CS₂ in Abhängigkeit von der Konzentration in Cyclopentan nach EVANS und BERNSTEIN [51]

Abb. 21. Intensität des 800 cm⁻¹-Doublets (2ν₂) von CS₂ in Abhängigkeit von der Konzentration in Cyclopentan nach EVANS und BERNSTEIN [51]

Abb. 22. Intensität der 390 cm⁻¹-Linie (ν₂) von CS₂ in Abhängigkeit von der Konzentration in Cyclopentan nach EVANS und BERNSTEIN [51]

Abb. 23. Relative Intensität der 390 cm⁻¹-Linie (ν₂) als Funktion der (Konzentration)^{1/3} nach EVANS und BERNSTEIN [51]

Chloroform in Hexan. Deformationsschwingungen werden in der Regel durch zwischenmolekulare Einflüsse hinsichtlich ihrer Intensität stärker verändert als Valenzschwingungen. Die Autoren weisen darauf hin, daß dieses Verhalten der Intensität der Ramanlinien von Lösungen und die Temperaturabhängigkeit der Spektren von reinen Flüssigkeiten (s. Abschnitt A, II) einige gemeinsame Züge zeigt. In beiden Fällen geht der Einfluß der Polarität auf die Intensität der Linien in die gleiche Richtung und es treten Unterschiede im Verhalten der Deformations- und Valenzschwingungen auf. Folglich ist es vielleicht möglich, zur Erklärung dieser Effekte die gegenseitige Verzerrung der Potentialfunktionen der angeregten Elektronenzustände als Arbeitshypothese anzunehmen und beide Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten.

3. Aggregatzustand

FRUHLING [54] hat das 4047-erregte niederfrequente Raman-Spektrum eines Diphenyläther-Einkristalls von 14 mm Größe in einigen Minuten photoelektrisch registriert, während er mit demselben Spektrographen ungefähr 20 Std belichten mußte, um diese Linien zu erhalten.

BOBOWITSCH und PIWOWAROW [25] haben untersucht, ob man auch die Raman-Spektren von Kristallpulvern photoelektrisch registrieren kann, da man bei der Lösung einer Anzahl von praktischen An-

Anordnungen haben sie die Raman-Spektren von Naphthalin und einer Reihe von Nitroderivaten des Benzols aufgenommen. Als Beispiele werden die Registrierkurven von Naphthalin und p-Nitrotoluol angegeben. Einige ganz schwache Linien, die photographisch noch mit Sicherheit festzustellen sind, fehlen; vgl. BRANDMÜLLER und SCHMID [30].

MARRINAN und SHEPPARD [75] haben die Raman-Spektren von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylchlorid registriert und daraus die integrierten Intensitäten bestimmt. Ihre Meßergebnisse vergleichen sie mit den Intensitäten, die WELSH, CRAWFORD, THOMAS und LOVE [120] an denselben Substanzen im gasförmigen Zustand nach der photographischen Methode gefunden haben. Zwischen der Frequenzänderung der Raman-Linien beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand und ihrer Intensitätsänderung besteht nur eine sehr geringe Korrelation. Die Messungen zeigen deutlich, daß die Änderung des Aggregatzustandes keine großen Änderungen in den beobachteten Intensitäten (relativ zur CCl₄ 459 cm⁻¹-Linie gemessen) verursachen, zumindest nicht für die untersuchten Moleküle mit schwachen zwischenmolekularen Kräften. Die Autoren betonen, daß dieses Ergebnis dazu ermuntern kann, experimentelle Untersuchungen über die Intensität der Raman-Linien im flüssigen Zustand durchzuführen, da ja die theoretischen Überlegungen nur streng bei isolierten Molekülen in der Dampfphase gültig sind.

V. Depolarisationsgrad

Der Depolarisationsgrad ist eine wichtige Größe bei der Behandlung von Molekülstrukturproblemen. Da seine Bestimmung immer auf Intensitätsmessungen

Tabelle 18. Depolarisationsgrade nach Messungen von RANK [93]

	$\Delta \nu$ cm ⁻¹	ϱ_n	ϱ_s	ϱ_p
CCl ₄	218	0,89	0,70	0,98
	314	0,88	0,71	1,02
	459	0,064	0,026	7,2
	762	0,86	0,76	1,06
	790	0,86	0,76	1,06
CHCl ₃	262	0,86	0,75	1,00
	366	0,19	0,10	1,33
	668	0,082	0,035	2,07
	761	0,93	0,75	1,13
	1215	0,83	0,67	1,30
C ₆ H ₆	3018	0,24	0,12	1,05
	606	0,87	0,74	1,07
	850	1,00	1,00	0,92
	992	0,087	0,042	1,67
	1176	0,83	0,73	0,95
CS ₂	1584	0,86	0,80	0,94
	1605	0,86	0,82	1,08
	3047	$d p^*$	$d p^*$	1,07
	3063	0,27	0,15	1,09
	650	0,28	0,14	1,15
CCl ₄ Rayleigh	800	0,22	0,11	1,00
	4916	0,10	0,04	3,16 **
	4916	0,30	0,17	1,44
	4916	0,39	0,20	1,23
	4916	0,54	0,45	1,06

* Depolarisiert.

** An 4358 gemessen.

zurückgeht, war zu erwarten, daß durch die Einführung der photoelektrischen Methode in die Raman-Spektroskopie ganz besonders auf diesem Gebiet

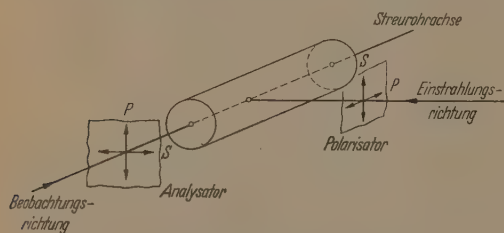


Abb. 24. Zur Bezeichnung der Polarisationsrichtungen

mannigfaltige Anwendungen und bessere Ergebnisse erzielt wurden. Besonders RANK u. Mitarb. haben sich dabei große Verdienste erworben. RANK [93] hat drei verschiedene Depolarisationsgrade der Raman-Linien der Flüssigkeiten CCl₄, CHCl₃, C₆H₆ und CS₂ gemessen: a) die Erregung mit natürlichem Licht ergibt ϱ_n ; b) die Erregung mit senkrecht zur Streurohrachse polarisiertem Licht führt zu ϱ_s ; c) entsprechend erhält man ϱ_p für parallel polarisiertes Erregerlicht. Die Theorie fordert für die Rayleigh-Linien von isotropen Molekülen $\varrho_n = \varrho_s = 0$ und für anisotrope Moleküle $\varrho_n \leq \frac{1}{2}$ und $\varrho_s \leq \frac{1}{3}$, während für die totalsymmetrischen Raman-Linien ebenfalls $\varrho_n = \varrho_s = 0$ und für entartete und unsymmetrische Schwingungen $\varrho_n \leq \frac{6}{7}$ und $\varrho_s \leq \frac{3}{4}$ sein muß. RANK findet bei seinen Messungen, daß sich für vollständig unsymmetrische

Schwingungen ϱ_n und ϱ_s den theoretischen Werten gut nähern. Bei den symmetrischen Schwingungen jedoch wird in keinem Fall der theoretische Wert Null erreicht. Die Gründe dafür sind nach RANK besonders beim symmetrischsten Molekül CCl₄, daß das Erregerlicht nicht streng parallel ist, die Isotopenstruktur von Chlor die vollständige Symmetrie etwas verringert und schließlich die theoretischen Werte für ϱ streng nur für Gase gelten. Die Werte von ϱ sind am empfindlichsten auf Unterschiede in der Symmetrie der verschiedenen Moleküle. Für die Depolarisationsgrade der beiden Fermi-Resonanzlinien von CS₂ findet RANK eine Abhängigkeit von der Ausgangsspaltbreite des Spektrographen, da er als Intensitätsmaß die Maximalintensität verwendet. Bei breitem Spalt werden zum Teil die vollständig depolarisierten Rotationslinien mitgemessen, so daß der Depolarisationsgrad der reinen Schwingungslinien dadurch gestört wird. Bei der totalsymmetrischen 459 cm⁻¹-Linie von CCl₄, die keine Rotationsverbreiterung hat, wurde der Depolarisationsgrad unabhängig von der Spaltbreite gefunden. In Tabelle 1 sind RANKS Ergebnisse angeführt.

In den beiden Spektrenkatalogen von FENSKE BRAUN u. Mitarb. [52], [34] sind die Depolarisationsgrade von 146 Kohlenwasserstoffverbindungen und von 28 Sauerstoffverbindungen angegeben. Diese Werte sind jedoch, wie schon bemerkt, aus Maximalintensitäten bestimmt und noch nicht bezüglich der Konvergenz korrigiert. Die Zahlenwerte sind also nur für die depolarisierten Linien zuverlässig und auch hier nicht ganz, weil gelegentlich ein Depolarisationsgrad größer als 6/7 angegeben ist.

Bei der theoretischen Berechnung der Depolarisationsgrade wird vorausgesetzt, daß das Erregerlicht parallel auf die Streusubstanz auffällt und unter 90° dazu beobachtet wird. Das Erregerlicht wird aber immer einen mehr oder weniger großen Konvergenzwinkel haben. Der Konvergenzfehler macht sich besonders bei den Depolarisationsgraden der stark polarisierten totalsymmetrischen Raman-Linien geltend. DOUGLAS und RANK [46] haben den Einfluß dieser Konvergenz theoretisch untersucht und finden, wenn die Abweichung vom senkrechten Einfall nicht zu groß ist (was bei ihrer experimentellen Anordnung der Fall ist), daß das Verhältnis der Intensität des in der Richtung P schwingenden Streulichtes (s. Abb. 24) bei parallel zur Streurohrachse polarisierten Erregerlicht zur Intensität des in der Richtung P schwingenden Streulichtes bei senkrecht zur Streurohrachse polarisiertem Erregerlicht unabhängig von der Konvergenz und gleich ϱ_s ist. ϱ_n kann dann aus der Beziehung $\varrho_n = 2\varrho_s/(1 + \varrho_s)$ berechnet werden. Ferner werden noch weitere Fehler erörtert: a) die unvollständige Polarisation des Polarisators und Analysators wird gemessen und in das Meßergebnis eingerechnet. b) das Erregerlicht wird durch Reflexion an der Oberfläche des Streurohres teilweise depolarisiert. Durch Eintauchen eines weiten Streurohres in ein großes Wassergefäß wird dieser Fehler untersucht. ϱ_s wird dadurch bei der 459 cm⁻¹-Linie von CCl₄ um 0,001 niedriger. c) Das beobachtete Streulicht schließt einen gewissen Divergenzwinkel mit der Streurohrachse ein. Diesen Fehler haben die Autoren für ihre Anordnung abgeschätzt und gezeigt, daß er vernachlässigbar ist. Bei einer Spaltbreite von 11 cm

Tabelle 19. Depolarisationsgrad ϱ_n von stark polarisierten Linien, bestimmt aus Maximumsintensitäten bei breitem Austrittsspalt (11 cm^{-1}) nach DOUGLAS und RANK [46]

Substanz	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ϱ_n	Frühere Werte von ϱ_n
CCl_4	459	0,013	0,045 [63]
C_6H_6	992	0,038	0,060 [16]
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$	570	0,057	
C_6H_5	802	0,063	
CHCl_3	366	0,13	0,18 [16]
CHCl_3	668	0,026	0,06 [16]

Hg-e Erregung) wird die Maximalintensität als Maß für die Intensität der entsprechenden Linie verwendet. Ihre Ergebnisse für ϱ_n sind in Tabelle 19 enthalten. Aus der Abhängigkeit des gemessenen Depolarisationsgrades von der Spaltbreite schließen die Autoren, daß die Linien eine hochpolarisierte zentrale Komponente

Tabelle 20. Depolarisationsgrade ϱ_s und ϱ_n von stark polarisierten Linien, bestimmt aus Maximums- und integrierten Intensitäten bei engem Austrittsspalt ($0,6\text{ Å}$) nach DOUGLAS und RANK [92]

Substanz	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Aus Max.- Intensität		Aus integr. Intensität	
		ϱ_s	ϱ_n	ϱ_s	ϱ_n
C_6H_{12}	802	0,031	0,060	0,065	0,122
C_6H_6	992	0,020	0,039	0,028	0,055
CHCl_3	366	0,072	0,134	0,092	0,169
CCl_4^*	459	0,0065	0,013	0,0065	0,013

* Mit weitem Spalt ($2,1\text{ Å}$) gemessen.

und weniger stark polarisierte Flügel haben. Die Unterschiede für ϱ_s und ϱ_n , wenn man einmal die Maximalintensitäten, das andere Mal die integrierten Intensitäten verwendet, sind aus der Tabelle 20 zu ersehen. Die 459 cm^{-1} -Linie von CCl_4 hat wegen der Kugelsymmetrie dieses Moleküls keine Rotationsstruktur, ist also relativ schmal. Für diese Linie sei also die Spaltbreite von $2,1\text{ Å}$ schon ausreichend, daß die Maximalintensität nahezu gleich der integrierten wird. Bei den Messungen mit engem Spalt erfaßt die Maximalintensität nur das stark polarisierte Zentrum der Linie, während die integrierte Intensität auch die depolarisierten Rotationsbanden voll miterfaßt. Bei den Molekülen mit endlicher optischer Anisotropie ist deshalb die Spaltbreite von $2,1\text{ Å}$ ($\approx 11\text{ cm}^{-1}$) noch nicht groß genug, auch die ganzen Rotationslinien miteinzuschließen, so daß hier die Maximalintensität nicht gleich der integrierten Intensität ist. Dies erklärt die Unterschiede in den ϱ_n -Werten der Tabelle 20.

Da bei wendelförmigen Brennern vom Torontotyp die Probesubstanz allseitig bestrahlt wird und die in der vorher besprochenen Arbeit von DOUGLAS und RANK gemachte Voraussetzung von nur kleinen Abweichungen vom senkrechten Einfall nicht erfüllt ist, muß hier die von RANK und KAGARISE [94] bzw. von BERNSTEIN und ALLEN [14] im Abschnitt A, III, 1 angegebene Konvergenzkorrektur angewandt werden. Nach dieser Methode haben STAMM, SALZMAN und MARINER [107] die wahren Depolarisationsgrade der Raman-Linien von Chloroform bestimmt (Tabelle 21).

Dank der starken Streuung von flüssigem Benzol konnte FRUHLING [54] experimentell den Einfluß der

konvergenten Einstrahlung für die totalsymmetrische Linie 991 cm^{-1} durch schrittweise Verkleinerung des Konvergenzwinkels bestimmen. Für einen mittleren Konvergenzwinkel von 60° in Luft ermittelt er einen Depolarisationsgrad $\varrho_n=0,22$, für einen Winkel von 18° den Wert $\varrho_n=0,065$. Der Grenzwert für ϱ_n liegt also sehr nahe bei 0,05. Er liegt etwas niedriger als der Wert von CABANNES und ROUSSET [37] ($\varrho_n=0,06$), aber höher als der von DOUGLAS und RANK [46] ($\varrho_n=0,038$).

ALLEN und BERNSTEIN [4], [5] haben für eine ganze Reihe von Substanzen die Depolarisationsgrade für natürliches Erregerlicht experimentell bestimmt

und in die wahren Depolarisationsgrade umgerechnet, nämlich für Hexachloräthan, Pentachloräthan und Pentachloräthan-d, Tetrachloräthan und Tetrachloräthan-d₂, Methylchloroform, 1,1-Dichloräthan, Äthylchlorid, Benzol, schweres Benzol und $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$. Bei der Zuordnung der Linien zu bestimmten Schwingungen haben diese Depolarisationsgrade den Autoren wertvolle Dienste geleistet. EVANS und BERNSTEIN [50], [51] haben nach demselben Verfahren die wahren Depolarisationsgrade der Raman-Linien von CH_3CN , CD_3CN , CD_3CCl_3 und von CS_2 bestimmt. ALLEN und McDOWELL [6] haben die Depolarisationsgrade der Raman-Linien von Thionylchlorid gemessen. Die Linien bei $1230, 490, 344$ und 194 cm^{-1} sind polarisiert, während die Linien bei 445 und 284 cm^{-1} depolarisiert sind. Das SOCl_2 -Molekül kann demnach nicht eben sein und muß zur Punktgruppe C_s gehören.

Mit der bereits in [29] erwähnten Anordnung haben 1952 BOBOWITSCH und GUREWITSCH [21] Depolarisationsgrade photoelektrisch gemessen. Ihre Methode ist dieselbe wie die von EPSALL und WILSON [48]. Die lineare Umrechnungskurve zur Korrektur der beobachteten Werte (vgl. RANK und KAGARISE [94]) erhielten sie mit Hilfe der wahren Depolarisationsgrade von CCl_4 . Bei diesen Messungen verwendeten sie einen Gitterspektrographen. Zwei Jahre später geben dieselben Autoren [22] eine neue photoelektrische Anordnung mit einem Littrow-Glasmonochromator an. An zahlreichen Beispielen zeigen sie, daß ihre Apparatur zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen und zur quantitativen Messung des Depolarisationsgrades der Raman-Linien geeignet ist. Im selben Jahr veröffentlichten SUSCHTSCHINSKIJ und TJULIN [112] eine Arbeit über Untersuchungen des Depolarisationsgrades der Raman-Linien von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen, nämlich Hexadien, Methylpentadien, Pentadien, Dimethylpentadien, Cyclohexadien, Penten, Hexen, Hepten und Octen. 1955 geben BOBOWITSCH und GUREWITSCH [23] eine weitere lichtstarke Anordnung mit einem Gitter an, mit der sie die Messung des Depolarisationsgrades von sehr schwach streuenden Substanzen, nämlich von Grenzkohlenwasserstoffen, untersuchten. Der mittlere Fehler solcher Messungen liegt nach ihren Angaben im Bereich von ± 4 bis 8% , was bedeutend die Möglichkeiten der photographischen Methode übersteige. Als Beispiel geben sie die

Tabelle 21. Depolarisationsgrade von Raman-Linien von Chloroform nach STAMM, SALZMAN und MARINER [77]

$\Delta\nu$ cm^{-1}	ϱ_{beob}	ϱ_{wahr}
262	$0,948 \pm 0,016$	0,86
366	$0,273 \pm 0,004$	0,20
668	$0,173 \pm 0,004$	0,06
760	$0,902 \pm 0,029$	0,86

beiden bei senkrecht zueinander polarisiertem Einfallsllicht registrierten Spektren von 2,2,4-Trimethylpentan an.

VI. Die innere Beweglichkeit der Moleküle

1. Rotationsbehinderungsenergie

KORTÜM und MAIER [64] haben die Raman-Spektren von o,o'-Ditoly und m,m'-Ditoly aufgenommen, um das Problem der Struktur und der Behinderung der inneren Rotation von Diphenyl und seinen Derivaten zu untersuchen. Die Intensitäten beziehen sie auf die Referenzlinie 459 cm⁻¹ von CCl₄. Im Anschluß an Betrachtungen von KOHLRAUSCH u. Mitarb. über ortho- bzw. meta-disubstituierte Benzole haben die Autoren eine vollständige Zuordnung aller im Raman- und Ultrarot-Spektrum beobachteten Schwingungsfrequenzen durchgeführt, die freilich in manchen Punkten zweifelhaft bleibt. Für das Problem der freien Drehbarkeit der beiden Benzolringe gegeneinander sind die Raman-Linien niedriger Frequenz bei o,o'-Ditoly die Linie 88 cm⁻¹ und bei m,m'-Ditoly die Linie bei 120 cm⁻¹ besonders in-

nen. Beim m,m'-Ditoly ist ein Winkel von 45° beim o,o'-Ditoly ein solcher von 90° wahrscheinlich.

2. Rotationsisomerie

Bei dem Problem der inneren Beweglichkeit der Moleküle interessieren nicht nur die Größe der Rotationsbehinderung, die man aus der entsprechenden Rotationsfrequenz ermitteln kann, sondern auch die Energieunterschiede zwischen den einzelnen auszeichneten Lagen der Rotationsisomeren. Aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Intensität J zweier einander entsprechender Raman-Linien von Rotationsisomeren r_1 bzw. r_2 kann man die Enthalpieänderung ΔH beim Übergang von einem Isomer in das andere berechnen nach der Beziehung (s. etwa STUART [109])

$$\log(J_{r_1}/J_{r_2}) = \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3)$$

SZASZ, SHEPPARD und RANK [114] haben das Raman-Spektrum von flüssigem n-Butan bei den Temperaturen 147 und 305° K untersucht. Sie finden, daß d-

Tabelle 22. Enthalpieänderung beim Übergang zwischen Rotationsisomeren nach SHEPPARD und SZASZ [105]

	n-Butan		n-Pentan		n-Hexan	
Linienpaar(e) cm ⁻¹	835,	789	862,	837	896,	867
Temperatur T °K	155,	310	154,	310	186,	310
Intensitätsverhältnis I_{r_1}/I_{r_2}	125	3,63	0,69	1,44	2,45	1,39
Enthalpieänderung $ \Delta H $ in cal/Mol . . .	760 ± 100		450 ± 60		520 ± 70	
					470 ± 60	

teressant. Beide Linien sind im Anstieg zur Hg-4358 Å-Erregerlinie als kleine Buckel in den Registrierkurven gerade noch, aber mit Sicherheit erkennbar. Auf der Photoplatte wären sie nur schwerlich zu entdecken. In ihrer Frequenzlage sind sie im untersuchten Temperaturintervall von 25 bis 100° C nahezu unabhängig, woraus die Autoren schließen, daß es sich hier nicht um zwischenmolekulare Schwingungen handeln kann. Beide Schwingungen werden als Torsionsschwingungen bzw. beim m,m'-Ditoly als erste Oberschwingung einer Torsionsschwingung der beiden Benzolringe gegeneinander gedeutet. Als erste Näherung setzen die Autoren ein symmetrisches harmonisches Potentialfeld voraus und berechnen das Behinderungspotential V_0 der inneren Rotation aus der Beziehung

$$\omega_t \cdot c = \frac{n}{2\pi} |V_0/2I|. \quad (37)$$

Hierin ist ω_t die Torsionswellenzahl in cm⁻¹, c die Lichtgeschwindigkeit, $n=2$ die Zahl der Potentialschwellen, $I=153 \cdot 10^{-40}$ g cm² das reduzierte Trägheitsmoment bezogen auf die Torsionsachse. Für m,m'-Ditoly ergibt sich $V_0=14,1 \pm 0,7$ kcal/Mol, ein Wert, der die zu erwartende Größenordnung hat. Für o,o'-Ditoly ergibt sich jedoch der eindeutig zu hohe Wert von $30,0 \pm 1,4$ kcal/Mol. Mit Werten für die van der Waals-Abstoßung und mit Hilfe der Kraftkonstanten für die Normalschwingungen der Moleküle können die Autoren zeigen, daß die Werte für die Behinderungspotentiale zumindest in der richtigen Größenordnung liegen. Das Ergebnis der Untersuchung ist, daß bei Zimmertemperatur und im flüssigen Zustand die beiden Benzolringe weder beim o,o'- noch beim m,m'-Ditoly in einer Ebene liegen kön-

nen. trans-Stellung (Symmetrie C_{2h}) die stabilste ist, daß noch zwei Isomere vorhanden sind, die der cis-Stellung sehr nahe kommen (Symmetrie C_2). Die Enthalpieänderung wurde mit Hilfe des Linienpaares 435 und 325 cm⁻¹ aus Gl. (38) zu $\Delta H=770 \pm 90$ cal/Mol bestimmt. Dieselben Autoren [96] haben die Raman-Spektren der flüssigen und festen Phase der ersten vier n-Paraffine verglichen. In der festen Phase verschwinden alle Rotationsisomere außer einem und zwar diskontinuierlich beim Erstarrungspunkt. Bei der quantitativen Auswertung finden SHEPPARD und SZASZ [105] die in Tabelle 22 angegebenen Werte. Beim n-Heptan sind drei Isomere wahrscheinlich, konnten jedoch keine quantitativen Ergebnisse erhalten werden. Die niedrigste Energieform bei Paraffin ist die ebene, trans-, Zickzack-Konfiguration. Noch ziemlich unklar liegen die Verhältnisse bei 2-Methylbutan und 2,3-Dimethylbutan, die ebenfalls SZASZ und SHEPPARD [113] untersuchten. Ein Beispiel, wie die photoelektrischen Messungen Unstimmigkeiten aus Messungen mit der photographischen Methode beheben helfen, stellen die Enthalpieänderungsmessungen an den flüssigen Dichlor- und Dibromäthan-Rotationsisomeren von RANK, KAGRISE und AXFORD [95] dar. Nach Messungen von GERDING und MEERMAN [55] und MIZUSHIMA u. Mitarb. [82] ist bei flüssigem Dichloräthan ΔH nahezu Null. BERNSTEIN [13] und MIZUSHIMA fanden für gasförmiges Dichlor- und Dibromäthan den Wert $\Delta H=1325 \pm 50$ cal/Mol, GERDING und MEERMAN für flüssiges Dibromäthan merkwürdigerweise ebenfalls dieselbe Größenordnung. Es ergab sich also die überraschende Situation, daß sich zwei sehr ähnlich gebaute Moleküle in den beiden Aggregatzuständen

erschieden verhalten sollten. RANK u. Mitarb. haben deshalb an diesen beiden Stoffen im flüssigen Zustand photoelektrische Intensitätsmessungen durchgeführt. In Übereinstimmung mit GERDING u. Mitarb. finden sie beim Dichloräthan nur eine sehr geringe Änderung des Intensitätsverhältnisses J_{ν_1}/J_{ν_2} , dementsprechend ist $\Delta H \approx 0$. Beim Dibromäthan sei das Linienpaar 552 und 660 cm^{-1} für die photographische Intensitätsmessung schlecht geeignet. Aus ihren photoelektrischen Messungen erhielten sie $\Delta H = 40 \pm 80 \text{ cal/Mol}$, also immerhin einen um die Hälfte kleineren Wert als im Gaszustand.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der relativ große apparative Aufwand, der zur photoelektrischen Registrierung von Raman-Spektren notwendig ist, schon in den wenigen Jahren, seit brauchbare Anordnungen zur Verfügung stehen, sehr erfreuliche Ergebnisse gebracht hat. Man steht hier erst am Anfang einer Entwicklung.

Literatur: [1] ABRAMSON, I. S., i A. N. MOGILEWSKI: *Izv. kad. Nauk SSSR., Ser. Fiz.* **19**, 49 (1955). — [2] AKISCHIN, A. A., i W. M. TATEWITSCH: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **76**, 527 (1951). — [3] ALEKSANJAN, W. T., CH. E. STERIN, A. L. LIBERMAN, E. A. MICHAJLOWA, M. A. PRJANISCHNIKOWA i B. A. AZANSKI: *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz.* **19**, 225 (1955). — [4] ALLEN, G., and H. J. BERNSTEIN: *Canad. J. Chem.* **32**, 24 (1954). — [5] ALLEN, G., and H. J. BERNSTEIN: *Canad. J. Chem.* **33**, 1137 (1955). — [6] ALLEN, G., and C. A. McDONELL: *J. Chem. Phys.* **23**, 209 (1955). — [7] ANGUS, W. R., J. INGOLD and A. H. LECKIE: *J. Chem. Soc.* **1936**, 925. — [8] BAZHULIN, P. A., i G. W. PEREGUDOW: *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz.* **17**, 617 (1955). — [9] BAZHULIN, P. A., S. G. AUTLAN, A. J. SOKOLOWSKAJA i M. M. SUSCHTSCHINSKIJ: *J. exp. theor. Phys. SSSR.* **29**, 822 (1955). — [10] BEHRINGER, J.: Untersuchungen über den Resonanz-Raman-Effekt, *Diss. München* 1957. — [11] BEHRINGER, J., u. J. BRANDMÜLLER: *Elektrochem.* **60**, 643 (1956). — [12] BELL, R. P.: *Trans. Faraday Soc.* **38**, 422 (1942). — [13] BERNSTEIN, H. J.: *J. Chem. Phys.* **17**, 262 (1949). — [14] BERNSTEIN, H. J., and G. ALLEN: *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 237 (1955). — [15] BERNSTEIN, H. J., and A. D. E. PULLIN: *J. Chem. Phys.* **21**, 2188 (1953). — [16] BHAGAVANTAM, S.: *Scattering of light and the Raman effect*, Brooklynn und New York: Chem. Publ. Comp. 1942. — [17] BISHOP, B. M.: *Indian J. Physics Proc. Indian Soc. Cultivat. Sci.* **22**, 253 (1948). — [18] BOBOWITSCH, J. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **98**, 39 (1954). — [19] BOBOWITSCH, J. A. S.: *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz.* **19**, 219 (1955). — [20] BOBOWITSCH, J. A. S., i D. K. ARCHIPENKO: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **86**, 247 (1952). — [21] BOBOWITSCH, J. A. S., i D. B. GUREWITSCH: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **85**, 21 (1952). — [22] BOBOWITSCH, J. A. S., i D. B. GUREWITSCH: *J. exp. theor. Phys. SSSR.* **27**, 318 (1954). — [23] BOBOWITSCH, J. A. S., i D. B. GUREWITSCH: *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz.* **19**, 48 (1955). — [24] BOBOWITSCH, J. A. S., i W. M. PIOWAROW: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **97**, 801 (1954). — [25] BOBOWITSCH, J. A. S., i W. M. PIOWAROW: *J. exp. theor. Phys. SSSR.* **29**, 696 (1955). — [26] BOBOWITSCH, J. A. S., i P. TULUB: *J. exp. theor. Phys. SSSR.* **30**, 189 (1956). — [27] BRANDMÜLLER, J.: *Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.* **1954**, 201. — *Z. Physik* **140**, 75 (1955). — [28] BRANDMÜLLER, J.: *Optik* **12**, 389 (1955). — [29] BRANDMÜLLER, J., u. H. MOSER: *Z. angew. Phys.* **8**, 95, 142 (1956). — [30] BRANDMÜLLER, J., u. E. SCHMID: *Z. Physik* **144**, 428 (1956). — [31] BRANDMÜLLER, J., u. H. W. SCHRÖTTER: *Z. Physik* **149**, 131 (1957). — [32] BRAUN, W. G., u. M. R. FENSKE: *An. chim. 21, 12 (1949). — [33] BRAUN, W. G., u. M. R. FENSKE: *N. chim.* **22**, 11 (1950). — [34] BRAUN, W. G., D. F. SPOONER, M. R. FENSKE: *An. chim.* **22**, 1074 (1950). — [35] BRODERSEN, S.: *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 877 (1953). — [36] BUCHHEIM, L.: *Phys. Z.* **36**, 694 (1935). — [37] CABANNES, J., et A. ROUSSET: *Ann. Phys.* **19**, 233 (1933). — [38] CARPENTER, D. K., and W. R. KRIGBAUM: *J. Chem. Phys.* **24**, 1041 (1956). — [39] CHALLOW, A. CH.: *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz.* **17**, 36 (1953). — [40] CHALLOW, A. CH., i P. P. SCHORYGIN: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **78**, 87 (1951). — [41] CHALLOW, A. CH., i P. P. SCHORYGIN: *J. Phys. Chem. SSSR.* **27**, 330*

(1953). — [42] CHIEN, J. Y., and P. BENDER: *J. Chem. Phys.* **15**, 376 (1947). — [43] CRAWFORD, B.: *J. Chem. Phys.* **20**, 977 (1952). — [44] DAVIS, S. M., H. C. LAWRENCE, G. L. ROYER u. R. F. STAMM: *An. Chem.* **28**, 1075 (1956). — [45] DENBIGH, K. G.: *Trans. Faraday Soc.* **36**, 936 (1940). — [46] DOUGLAS, A. E., and D. H. RANK: *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, 281 (1948). — [47] DUYCKAERTS, G., et G. MICHEL: *Bull. Soc. roy. Sci. Liège* **21**, 102 (1952). — [48] EDSALL, J. T., and E. B. WILSON: *J. Chem. Phys.* **6**, 124 (1938). — [49] ELSTE, G.: *Z. Astrophys.* **33**, 39 (1953). — [50] EVANS, J. C., and H. J. BERNSTEIN: *Canad. J. Chem.* **33**, 1746 (1955). — [51] EVANS, J. C., and H. J. BERNSTEIN: *Canad. J. Chem.* **34**, 1127 (1956). — [52] FENSKE, M. R., W. G. BRAUN, R. V. WIEGAND, D. QUIGGLE, R. H. MCCORMICK, u. D. H. RANK: *An. Chem.* **19**, 700 (1947). — [53] FISCHKOWA, L. M.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **75**, 523 (1950). — [54] FRUHLING, A.: *Ann. Phys.* **6**, 401 (1951). — [55] GERDING, H., u. P. G. MEERMAN: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 523 (1942). — [56] GOUBEAU, J.: *Z. angew. Phys.* **1**, 146 (1948). — [57] GOUBEAU, J.: *Elektrochem.* **54**, 505 (1950). — [58] GOUBEAU, J.: *Raman-Spektren*. In: *Theoretische organische Chemie*, Bd. II, S. 81. Weinheim 1953. — [59] HARRAND, M.: *Ann. Phys.* (12) **8**, 126 (1953). — [60] HEIGL, J. J., J. F. BLACK u. B. F. DUDENBOSTEL jr.: *An. Chem.* **21**, 554 (1949). — [61] HERZBERG, G.: *Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. New York 1945. — [62] HULST, H. C. VAN DE, and J. J. REESINCK: *Astrophys. J.* **106**, 121 (1947). — [63] KOHLRAUSCH, K. W. F.: *Raman-Spektren*, S. 153 u. 359. Leipzig 1943. — [64] KORTÜM, G., u. H. MAIER: *Z. phys. Chem., N.F.* **7**, 207 (1956). — [65] LANGSETH, A., u. R. C. LORD jr.: *Medd. Kgl. Danske Videnskab. Selskabs* **16**, 6 (1938). — [66] LEWIS, C. M., and W. V. HOUTSON: *Phys. Rev.* **44**, 903 (1933). — [67] LINNET, J. W.: *Ann. Rep. Progr. Chem.* **50**, 9 (1953). — [68] LONG, D. A.: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **217**, 203 (1953). — [69] LONG, D. A., and A. G. THOMAS: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **223**, 130 (1954). — [70] LONG, D. A., D. C. MILNER and A. G. THOMAS: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **237**, 186 (1956). — [71] LONG, D. A., D. C. MILNER and A. G. THOMAS: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **237**, 197 (1956). — [72] LORD, R. C., and E. TELLER: *J. Chem. Soc.* **1937**, 1728. — [73] LUTHER, H., u. G. BERGMANN: *Chem.-Ing.-Techn.* **25**, 499 (1953). — [74] LUTHER, H., u. E. LOHRENGEL: *Brennst.-Chem.* **35**, 338 (1954). — [75] MARRINAN, H. J., and N. SHEPPARD: *J. Opt. Soc. Amer.* **44**, 815 (1954). — [76] MARTIN, W. H.: *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III* **17**, 151 (1923). — [77] MATOSSI, F.: *Z. Naturforsch.* **8a**, 61 (1953). — [78] MICHEL, G.: *Spectrochim. Acta* **5**, 218 (1952). — [79] MICHEL, G., et G. DUYCKAERTS: *Ind. Chim. Belge, C. R. XXVII Congr. Chim. Ind. Bruxelles Sept. 1954* T. XX, Vol. 1, 193, N° spécial. — [80] MICHEL, G., u. G. DUYCKAERTS: *Spectrochim. Acta* **8**, 356 (1957). — [81] MIELENZ, K. D.: *Optik* **13**, 437 (1956). — [82] MIZUSHIMA, S., Y. MORINO, I. WATANABE, T. SIMANOUTI and S. YAMAGUCHI: *J. Chem. Phys.* **17**, 591, 663 (1949). — [83] MOSER, H.: *Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.* **1955**, 53. — [84] MOSER, H.: *Spectrochim. Acta* (erscheint demnächst). — [85] MUELLER, H.: *Phys. Rev.* **50**, 547 (1936). — [86] NIELSEN, J. R.: *J. Opt. Soc. Amer.* **20**, 701 (1930). — [87] OTTING, W.: *Versuche zu einer quantitativen Raman-Spektalanalyse*. Diss. Göttingen 1947. — [88] PETERLIN, A., u. H. A. STUART: *Z. Physik* **113**, 628 (1939). — [89] PIENKOWSKI, W.: *Acta phys. Pol.* **1**, 87 (1932). — [90] PLACZEK, G.: *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt*. In *Handbuch der Radiologie*, Bd. VI/2. Leipzig 1934. — [91] PLACZEK, G., u. E. TELLER: *Z. Physik* **81**, 209, 839 (1933). — [92] RANK, D. H.: *An. Chem.* **19**, 766 (1947). — [93] RANK, D. H.: *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 789 (1947). — [94] RANK, D. H., and R. E. KAGARISE: *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, 89 (1950). — [95] RANK, D. H., R. E. KAGARISE and D. W. E. AXFORD: *J. Chem. Phys.* **17**, 1354 (1949). — [96] RANK, D. H., N. SHEPPARD and G. J. SZASZ: *J. Chem. Phys.* **17**, 83 (1949). — [97] RANK, D. H., N. SHEPPARD and G. J. SZASZ: *J. Chem. Phys.* **16**, 698 (1948). — [98] RANK, D. H., and R. V. WIEGAND: *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 325 (1946). — [99] ROBERT, L.: *Spectrochim. Acta* **6**, 115 (1953). — [100] ROSENBAUM, E. J., C. C. CERATO and J. L. LAUER: *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 670 (1952). — [101] SCHORYGIN, P. P.: *Uspechi Chimii* **19**, 419 (1950). — [102] SCHORYGIN, P. P.: *J. Chim. physique Physico-chim. biol.* **50**, D31 (1953). — [103] SCHORYGIN, P. P., L. KUZINA u. L. OSITJANSKAJA: *Microchem. verein. Microchim. Acta* **1955**, 630. — [104] SCHORYGIN, P. P., i L. S. OSITJANSKAJA: *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **98**, 51 (1954). — [105] SHEPPARD, N., and G. J. SZASZ: *J.*

Chem. Phys. 17, 86 (1949). — [106] STAMM, R. F., and C. F. SALZMAN: J. Opt. Soc. Amer. 43, 126 (1953). — [107] STAMM, R. F., C. F. SALZMAN and TH. MARINER: J. Opt. Soc. Amer. 43, 119 (1953). — [108] STERIN, CH. E.: Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. 14, 411 (1950). — [109] STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren I. Die Struktur des freien Moleküls. Berlin 1952. — [110] SUSCHTSCHINSKI, M. M.: J. exp. theor. Phys. SSSR. 22, 755 (1952). — [111] SUSCHTSCHINSKI, M. M.: J. exp. theor. Phys. SSSR. 25, 87 (1953). — [112] SUSCHTSCHINSKI, M. M., i. V. I. TRULIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR. 95, 505 (1954). — [113] SZASZ, G. J., and N. SHEPPARD: J. Chem. Phys. 17, 93 (1949). — [114] SZASZ, G. J., N. SHEPPARD and D. H. RANK: J. Chem. Phys. 16, 704 (1948). — [115] THEIMER, O.: Acta phys. Austriaca 7, 216 (1953). — [116] TILICHEW, M. O.: Neftyanoe Khoz. 33, 64 (1955). — [117] TRESCHTSCH-

WA, E. G., i W. M. TATEWSKI: Dokl. Akad. Nauk SSSR. 841 (1948). — [118] VENKATESWARLU, K.: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 19, 111 (1944). — [119] VENKATESWARLU, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 21, 24 (1945). — [120] WEI H. L., M. F. CRAWFORD, T. R. THOMAS and G. R. LOVE: nad. J. Phys. 30, 577 (1952). — [121] WOLKENSTEIN, M. M. ELJASCHEWITSCH: Acta physicochim. SSSR. 20, (1945). — [122] WOODWARD, L. A., and J. H. B. GEOR: Nature, Lond. 167, 193 (1951). — [123] WOODWARD, L. and D. A. LONG: Trans. Faraday Soc. 45, 1131 (1949).

Prof. Dr. JOSEF BRANDMÜLLER,
Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg
Privatdozent Dr. HERIBERT MOSER,
I. Physikalisches Institut der Universität München

Buchbesprechungen

Campbell, R.: *Théorie Générale de L'Équation de Mathieu et de quelques autres Équations Différentielles de la Mécanique*. Paris: Masson & Cie. 1955. XVI u. 272 S. u. 23 Abb. Broché frs. 2400.—; Cartoné toile frs. 2900.—.

Das Buch ist eine elementar und leicht faßlich geschriebene Einführung in die Theorie einiger miteinander verwandter Differentialgleichungen, hauptsächlich derjenigen von MATHEIU, aber auch der „zugeordneten“ Mathieu-Gleichung, der Laméschen Differentialgleichung und der Differentialgleichung von WHITTAKER (mit der letzteren ist derjenige Spezialfall der nach HILL benannten Gleichung gemeint, bei dem die trigonometrische Entwicklung des Koeffizienten von y hinter dem 3. Glied abgebrochen wird). Fast durchweg werden die unabhängige und die abhängige Variable, sowie die in den Differentialgleichungen auftretenden Parameter als reell angenommen. Die Darstellung steht damit im diametralen Gegensatz zu dem etwa gleichzeitig erschienenen Buch von J. MEIXNER und F. W. SCHAFKE: „Mathieu-Funktionen und Sphäroid-Funktionen“, in dem alle Variablen und Parameter als komplex betrachtet und von vorneherein die Hilfsmittel der Funktionentheorie nutzbar gemacht werden.

Der 1. Abschnitt des Buches bringt die Theorie der periodischen Lösungen der Mathieu-Gleichung, also der Mathieu-Funktionen im engeren Sinne. Die Entwicklungen nach trigonometrischen und nach Bessel-Funktionen, die Integralgleichungen für Mathieu- und verwandte Funktionen und deren Anwendungen, das asymptotische Verhalten dieser Funktionen für große Werte der Parameter werden ausführlich behandelt.

Die nichtperiodischen Lösungen für diejenigen Werte der Parameter, für die eine periodische Lösung existiert, die Mathieu-Funktionen „2. Art“, bilden den Gegenstand des 2. Abschnitts.

Der 3. Abschnitt schließlich bringt die allgemeine Theorie der Mathieu-Gleichung für beliebige (reelle) Werte der Parameter, die „stabilen“ und „instabilen“ Lösungen, ihr asymptotisches Verhalten und die Transformation der behandelten Differentialgleichungen in solche mit rationalen Koeffizienten.

Das Buch enthält viele Formelzusammenstellungen, Tabellen und graphische Darstellungen, darunter eine besonders instruktiv ausgeführte „Stabilitätskarte“.

Wer sich mit der Mathieu-Gleichung oder den verwandten Differentialgleichungen im Hinblick auf physikalische oder technische Probleme, bei denen man es ja in vielen Fällen nur mit reellen Werten der Variablen und der Parameter zu tun hat, beschäftigen will, ohne sich zunächst in eine umfassende Theorie dieser Gleichungen und ihrer Lösungsfunktionen einzuarbeiten, findet hier ein mit geringem mathematischem Aufwand geschriebenes modernes Buch, das zum Studium und auch zum Nachschlagen nach Formeln und graphischen Darstellungen geeignet ist.

G. HETTNER

Hölzler E., und H. Holzwarth: *Theorie und Technik der Pulsmodulation*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. XIV, 505 S. u. 417 Abb. DM 57.—.

Die Verfasser geben eine sehr eingehende Übersicht über die moderne Impulstechnik im Nachrichtenverkehr, deren

Prinzipien ursprünglich in primitiver Form in der Telegraphentechnik angewendet wurden, und dann im Lauf Zeit auf die Bild- und Sprachübertragung übertragen worden sind. Im ersten Kapitel wird ein Überblick über die gebräuchlichen Übertragungsverfahren gegeben. Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Grundgesetze der Pulsmodulation erläutert. Das 3. Kapitel bringt dann die Grundsaltungen der Pulsmodulationstechnik (Erzeugung von Pulsen verschiedener Form, differenzierende und integrierende Netzwerke, Filter usw.), während das 4. Kapitel den Verzerrungen der Pulse bei der Übertragung gewidmet ist, das folgende 5. bringt dann den Einfluß von Geräuschen auf pulsmodulierte Schwingungen. Im letzten 6. Kapitel ist der Aufbau von Nachrichtensystemen mit Pulsmodulation beschrieben.

Es ist sehr erfreulich, daß nunmehr auch ein Buch deutscher Sprache über diesen modernsten Zweig der Nachrichtentechnik existiert, das sich auch mit der technischen Seite der Pulstechnik so eingehend befaßt. Daß es für jeden Ingenieur, der sich für dieses Gebiet interessiert, von großem Wert ist, ist selbstverständlich. Aber auch für den Physiker ist es sehr brauchbar, denn auch im physikalischen Experiment wird die Pulstechnik in immer steigendem Maße verwendet und er erfährt hier, wie man es am besten macht.

Die Darstellung ist einfach und klar und verlangt keine besondere Vorbildung. Druck und Ausstattung sind vorwandfrei.

W. O. SCHUMANN

Die Physik in Einzelberichten. Hrsg. von CARL RAMSAUER. Heft 1 Mechanik. München u. Mosbach: Johann Ambrosius Barth u. Physik-Verlag 1956. 96 S. Brosch. DM 14.40.

Obwohl an dieser Stelle im allgemeinen nur Bücher besprochen werden, sei doch ausnahmsweise das 1. Heft wiedererschiedenen Zeitschrift „Die Physik in Einzelberichten“ erwähnt. Diese von RAMSAUER begründete Zeitschrift war 1944 ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel des Physikers. Jeder, der sich schnell über den neuesten Stand auf einem ferner liegenden Gebiet orientieren möchte, wird sie schmerzlich vermissen haben, um so mehr, als die Sachregister der Physikalischen Berichte für viele Jahrgänge seit 1952 n. fehlen. Deshalb muß man es wirklich mit großer Freude begrüßen, daß die Zeitschrift in der alten Form jetzt gemeinsam vom Physikverlag und von J. A. Barth (München) unter Schriftleitung von E. BRÜCHE wieder herauskommt. Das 1. Heft enthält die Mechanik. T. PÖSCHL referiert über die Mechanik fester Körper, d. h. ihre elastischen und plastischen Eigenschaften, A. NAUMANN über Hydro- und Aeromechanik, W. K. und H. EBERT referieren über die Meßmethoden der Mechanik. Der Stil entspricht ganz der alten Zeitschrift, ein kurzer Text erläutert das wesentliche; allerdings enthalten die Zitate mehr, als man früher auch noch die Stelle, wo die Arbeit in den Physikalischen Berichten referiert ist. Referatororgane sind keine lukrative Angelegenheit und man kann nur wünschen, daß das zarte Reis, das aus dem abgeschnittenen Baum produziert wird, sich zu einem kräftigen Ast entwickelt, wozu es der Physik durch einen großen Leserkreis bedarf.

G. JO

Brandt, H.-M.: Das Photo-Objektiv. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1956. VIII u. 246 S. Bezugsquellen und zeigenteil u. 91 Abb. Geb. DM 19.80.

Das Buch bringt im 1. Kapitel eine elementare Darstellung der benötigten Theorie der Linsenoptik. Erfreulicherweise wird auch die photometrischen Probleme behandelt. Im 2. Kapitel wird eine Klassifikation der verschiedenen Objektive vorgenommen. Mehr als die Hälfte des ganzen Buches nimmt der 3. Teil — und darin liegt sein einzigartiger Wert — eine Liste der handelsüblichen Objektive der ganzen Welt mit Schnittzeichnungen und Angabe ihrer Verwendung ein. Da allerdings die meisten üblicherweise nicht angegeben sind, kann niemand ohne Versuch kommen, danach ein Objektiv nachzubauen.
G. JOOS

Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf 1955), Vol. 2: Physics; Research Reactors. New York: United Nations 1956. 471 S. mit zahlr. Abb. Geb. \$ 8.—.

Dieser 2. Band aus der Genfer Serie bringt etwa 50 der während der Konferenz veröffentlichten Vortrags-Skripten (einschließlich Diskussion) zum Abdruck, und zwar im 1. Teil mit rein experimentellem und wissenschaftlichem Inhalt. Die theoretischen Arbeiten stehen Zusammenfassungen über die Arbeitsgebiete der Neutronenphysik im Vordergrund, insbesondere die Streuungstheorie des Kerns mit komplexem Potential (WEISSKOPF), die Theorie des Spaltungsaktes (BOHR, HEELER u. a.) sowie Arbeiten über das optische Verhalten der langsamen Neutronen. Damit in Zusammenhang stehende experimentelle Berichte behandeln die mannigfaltigen Arbeitstechniken der kernphysikalischen Meßtechnik, etwa die Aufnahme von Neutronen-Streu- und Gammaemissions-Spektren und viele Arbeiten über die Messung von Spaltungsdaten (Schwellwerte; Winkelverteilung, Energie und Reichweite der Spaltungsströmer). Die zweite Hälfte des Bandes bringt eine Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten, Betriebsabläufe und technisch-physikalischer Daten von bekannten Forschungsreaktoren (JEEP, B.E.P.O., MTR, Swimming Pool, Saclay-Reaktor u. a.). Die dort enthaltenen Angaben dienen auch für den Ingenieur, der sich mit der Berechnung von Reaktoren beschäftigt, sehr wertvolle Hinweise. Die Beiträge, denen zahlreiche Literaturzitate angeschlossen sind, sind größtenteils so gehalten, daß sie ohne allzugroße spezielle Vorkenntnisse gelesen werden können. Damit verschafft der Band einen gut verständlichen Überblick über die wichtigsten Arbeitsgebiete der Neutronenphysik.
T. SPRINGER

Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf 1955). Vol. 4: Cross Sections important to Reactor Design. New York: United Nations 1956. 357 S. u. zahlr. Abb. Geb. \$ 7.50.

Dieser Band der Genfer Konferenz-Publikationen behandelt in einer Zusammenstellung von einigen Dutzend Berichten die Originalarbeiten der verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für Spaltung, Absorption und Streuung von Neutronen dienen. Dazu werden die Methoden der Messung von deren Energieabhängigkeit benötigten experimentellen Hilfsmittel beschrieben, nämlich die verschiedenen Arten von gepulsten Quellen, die Neutronendetektoren und die zugehörige Elektronik für Laufzeitmessungen. Die Bewertungsmethoden und Ergebnisse sind in einem eigenen Abschnitt zusammengestellt, wobei die Resonanzanalyse einen besonders breiten Raum einnimmt. Ein weiterer Abschnitt der Ermittlung der für die Aufstellung der kritischen Gleichung benötigten Faktoren ν , α und η gewidmet. Darüber hinaus wird noch eine Anzahl von Spezialproblemen der Meßtechnik (Pile-Oszillator, Massenspektroskopische Methoden, Untersuchung verzögerter Neutronen u. a.) behandelt. Obwohl die Zusammenstellung vom Blickpunkt der Reaktorphysik getroffen wurde, gibt sie einen guten allgemeinen Überblick über ein ausgedehntes Gebiet der experimentellen Kernphysik, und das Werk wie alle Bände dieser Serie sehr reichhaltig mit Literaturziten versehen ist.
T. SPRINGER

Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genf 1955). Vol. 7: Nuclear Chemistry I: The Effects of Irradiation. New York: United Nations 1956. 691 S. u. zahlr. Abb. Geb. \$ 10.00.

Band 7 der Genfer Konferenz-Publikationen berichtet in Beiträgen über radiochemische Probleme und Fragen der

Einwirkung von Strahlung auf Materie. Gründlich wird die Chemie der schweren Elemente Po, Th, U, einzelner Uran-spaltungsströmer und insbesondere der Transurane (Np, Pu, Am, Cm) behandelt. In einem gesonderten Abschnitt sind die Arbeiten über die Technik des Umgangs mit stark radioaktiven Präparaten zusammengestellt. Zahlreiche Abbildungen zeigen die Geräte und Laboratorien für die heiße Radiochemie, wie sie in England, in den USA und in der UdSSR entwickelt wurden. 28 ausführliche Beiträge behandeln die Eigenschaftsänderungen von Konstruktionsmaterialien, Moderatoren, Kühlmitteln und Brennstoffelementen für Reaktoren unter Gamma- und Neutronenbestrahlung. Die hier aufgezeigten chemischen und physikalischen Wirkungen der Strahlung sind sowohl für die Reaktor-Konstruktionstechnik von außerordentlicher Bedeutung als auch für die Probleme der Radiochemie und der Festkörperphysik. Zahlreiche Literaturhinweise verleihen auch diesem Band besonderen Wert und Nützlichkeit.
R. SIZMANN

Elektronische Rechenmaschine und Informationsverarbeitung. Hrsg. von J. Wosnik. Nachrichtentechnische Fachberichte, Bd. 4. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1956. 229 S. u. 182 Abb. Kart. DM 26.—.

Die erste internationale Fachtagung auf deutschem Boden über das Gebiet der Rechenautomaten fand vom 25.—29. Oktober 1955 in Darmstadt statt. Die Vorträge betrafen sowohl die technische wie die mathematische Seite; der Tagungsbericht enthält den vollständigen Text und in den meisten Fällen auch die gezeigten Bilder.

Von besonderer Bedeutung sind die Berichte ausländischer Teilnehmer, die in ihren Ländern bereits auf eine reiche Erfahrung zurückgreifen können. Als besondere Höhepunkte seien herausgegriffen: ein geistreicher Vortrag von ALKEN, Cambridge, USA, über die Zukunft der Rechenautomaten, ein nicht weniger philosophisch getränkter Vortrag von HOUSEHOLDER, Oak Ridge, USA, über Wechselbeziehungen der Rechenautomaten zu numerischen Methoden, ein Bericht von RUTISHAUSER, Zürich, über dortige Erfahrungen, der in einem Aufruf zur Schaffung einer einheitlichen „algorithmischen“ Programmierungssprache gipfelte und der den Anstoß zur Gründung eines Programmierungsausschusses der GAMM bildete, und nicht zuletzt die Sensation der Tagung: das erstmalige Auftreten russischer Experten (LEBEDEW, Moskau, und BASILEWSKI, Moskau) im Westen mit aufschlußreichen Berichten über die russische Entwicklung. Neben diesen Leckerbissen wird der ernsthaft an dem Gebiet der Rechenautomaten Interessierte in dem Heft eine Fülle wertvollen Materials in technischer und mathematischer Hinsicht finden.
F. L. BAUER

Hauffe, K.: Oxydation von Metallen und Metallegierungen. In: Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung, Bd. 15. Hrsg. von W. KÖSTER. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. 396 S. u. 212 Abb. Geb. DM 48.—.

Die Eigenschaften der als Werkstoffe so wichtigen Metalle und Metallegierungen werden, wie bekannt, durch Oxydschichten in der Oberfläche ganz maßgebend beeinflusst. Das eingehende Studium dieser durch Oxydation bedingten Metalldeschichten ist sowohl für den Praktiker, wie auch für den auf diesem Gebiet tätigen Forscher von größter Wichtigkeit, wird aber durch die Fülle des in der Literatur gebotenen, wie auch durch die fast unabsehbare Mannigfaltigkeit der Erscheinungen sehr erschwert.

Um so mehr ist es zu begrüßen, daß sich ein so hervorragender Fachmann wie K. HAUFFE, der sowohl mit der Praxis wie auch mit der Theorie dieses Gebietes bestens vertraut ist, in dem vorliegenden Buch einen vortrefflichen, ausführlichen (379 Seiten umfassenden) Überblick gibt, der allen Fachkollegen in der Industrie wie an der Hochschule bestens empfohlen wird.
C. A. KNORR

Brillouin, L., et M. Parodi: Propagation des ondes dans les milieux périodiques. Paris: Masson & Cie.; Paris: Dunod 1956. 350 S. u. 185 Fig. Broché 4000 Fr.; Cartonné toile 4600 Fr.

Die Eigenart dieses Buches besteht darin, daß der behandelte Stoff nicht nach seinem physikalischen Inhalt, sondern nach seiner mathematischen Struktur abgegrenzt ist. Schwingungen und Wellen in Systemen, die eine räumlich ein-, zwei- oder dreidimensionale Periodizität besitzen, sind in mehreren

Gebieten der Physik und ihrer Anwendungen zu untersuchen und führen auf die gleichen mathematischen Probleme. Solche Systeme sind: elastische Systeme mit diskret oder kontinuierlich verteilten Massen, elektrische Leiter mit diskret oder kontinuierlich verteilten Kapazitäten und Selbstinduktionen, elektrische Wellenleiter, Kristallgitter. Die Wellen sind elastisch-mechanische, elektromagnetische und Materiewellen.

Die Theorie ist ausführlich dargestellt; spezielle mathematische Erfordernisse, wie die Differentialgleichungen von MATTHEU und von HILL, die Algebra der Matrizen und die Theorie der Polynome von GEGENBAUER werden entwickelt. Zahlreiche Anwendungen auf den genannten physikalischen Gebieten werden behandelt; hier geht die Darstellung weit über das hinaus, was man in physikalischen oder technisch-physikalischen Lehrbüchern findet.

Ein nicht geringer Teil des Inhalts beruht auf älteren oder neueren Originalarbeiten der beiden Verfasser.

Es ist äußerst reizvoll, an Hand der gewandten und präzisen Darstellung die Bedeutung der mathematischen Probleme und ihrer Lösungen in den ganz verschiedenen Anwendungsgebieten zu verfolgen und zu sehen, wie fruchtbar die Beschäftigung mit den Analogien zwischen verschiedenen physikalischen Gebieten für das eine oder andere Gebiet sein kann. Außerdem stellt das Buch für Physiker, Elektroakustiker, Hochfrequenz- und Nachrichtentechniker eine Fundgrube für Lösungen und Lösungsmöglichkeiten einer großen Gruppe von Problemen auf dem Gebiete mechanischer und elektromagnetischer Wellen und Materiewellen dar.

G. HETTNER

Meyer, U., und A. Deckert: **Tafeln der Exponential-, Hyperbel- und Kreisfunktionen.** 2. Aufl., bearbeitet von A. DECKERT. Füssen i. Bayern: C. F. Winter 1956. 84 S. u. 5 Abb. Geb. DM 7.80

Das kleine Werk will eine Hilfe vor allem beim Rechnen mit Hyperbelfunktionen sein. Es enthält die Exponentialfunktion $\frac{1}{2}e^x$ für $0,00 \leq x \leq 10,00$ in Schritten von $\Delta x = 10^{-2}$ und $11 \leq x \leq 20$ mit $\Delta x = 1$ sowie $\frac{1}{2}e^{-x}$ für $0,00 \leq x \leq 8,09$ im Abstand $\Delta x = 10^{-2}$. Die Werte der Hyperbelfunktionen $\sin x$ und $\cos x$ sind für $0,000 \leq x \leq 3,009$ in Schritten $\Delta x = 10^{-3}$ angegeben, der Funktion $\operatorname{Tg} x$ im Bereich $0,000 \leq x \leq 1,90$ für den gleichen Abstand und weiter bis $x = 3,09$ für $\Delta x = 10^{-2}$. Die Kreisfunktionen $\sin x$, $\cos x$ und $\operatorname{Tg} x$ sind für die Argumente $0,000 \leq x \leq 1,569$ (Bogenmaß!) und Abstände $\Delta x = 10^{-3}$ tabelliert. Alle Funktionswerte sind auf 5 Ziffern angegeben. Weiter umfaßt das Werk die 5stelligen dekadischen Logarithmen von $\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{Tg} x$ und von $\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{Tg} x$ für den gleichen Wertebereich und die gleiche Teilung wie bei den natürlichen Werten, für $\sin x$ und $\cos x$ noch ergänzt durch die Argumente $3,00 \leq x \leq 6,09$ in Schritten $\Delta x = 10^{-2}$, sowie von e^x für ganzzahlige x zwischen 1 und 9. Außerdem sind eine kleine 11stellige Tabelle zur Umrechnung von Winkeln aus Grad- in Bogenmaß und umgekehrt sowie die 5ziffrigen Reziprokwerte der Zahlen 1,000 bis 2,009 in Schritten von 10^{-3} , der Zahlen 2,000 bis 5,005 in Schritten von $5 \cdot 10^{-3}$ und der Zahlen 5,00 bis 10,09 in Schritten von 10^{-2} enthalten. Schließlich ist eine nur mathematisch interessante Ergänzung über die geometrische Darstellung der Hyperbelfunktionen an der gleichseitigen Einheitshyperbel und eine für den Praktiker sehr nützliche Sammlung vieler der Hyperbelfunktionen betreffender Formeln angefügt.

F. ENGELMANN

Atkin, R. H.: **Mathematics and Wave Mechanics.** Melbourne-London-Toronto: W. Heinemann Ltd. 1956. 348 S. u. zahlreiche Abb. Gzl. 30 s.

Die Darstellung wie auch das Verständnis der modernen Quantenmechanik leidet vielfach darunter, daß dazu mathematische Methoden notwendig sind, die im allgemeinen nicht als bekannt vorausgesetzt werden können. Hier Abhilfe zu schaffen, ist das Ziel des vorliegenden Buches, das gleichzeitig

mit der Quantentheorie auch alle dafür notwendigen mathematischen und physikalischen Grundlagen in einem Zuge bereitet. Zu diesem Zwecke enthält es: 1. einen mathematischen „Grundkurs“, der neben der üblichen Analysis (Differential- und Integralrechnung, Differentialgleichungen) besonders auch die lineare Algebra (Vektoren, Matrizen) berücksichtigt; 2. einen kurzen Abriss der klassischen und relativistischen Mechanik; 3. die wesentlichen Grundzüge der Elektrodynamik im Rahmen einer Darstellung der Vektorfelder und der Schwingungsprobleme; 4. die Quantenmechanik in der Heisenberg- und Schrödinger-Form, einschließlich der Dirac-Gleichung, der Quantenstatistik sowie der Elementen der Quantenelektrodynamik. Und dies alles auf 348 Seiten! Dies ist ohne Zweifel eine erstaunliche Leistung, um so mehr, da es sich keineswegs nur um eine Formelsammlung handelt. Vielmehr werden fast alle Behauptungen bewiesen, die Ableitungen wirklich durchgeführt und sogar die Ergebnisse durch zahlreiche Beispiele und Übungsaufgaben erläutert. Wünschenswert wäre vielleicht nur ein Verzeichnis der benutzten Symbole, da diese manchmal nicht nur für deutsche, sondern auch für den angelsächsischen Leser ungewohnt sein dürften. Davon abgesehen ist jedoch der Inhalt des Werkes durchaus verständlich, obwohl der Text naturgemäß sehr knapp gehalten und dafür die Sprache der Formel weitgehend verwendet ist. So erhält man in einem handlichen Bande von außerordentlicher Reichhaltigkeit eine Darstellung der Quantenmechanik und des dazu notwendigen Rüstzeuges, die den Rückgriff auf andere, vor allem mathematische Werke erübrigt. Sie empfiehlt sich daher allen interessierten Kreisen, zumal ihr geringer Preis sie sogar für Studenten erschwinglich macht.

A. HAUG

Pöschl, K.: **Mathematische Methoden in der Hochfrequenztechnik.** Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. 331 S. u. 165 Abb. Geb. DM 36.—

Der Verf. hat sich als Aufgabe gestellt, die in der modernen Hochfrequenztechnik nötigen mathematischen Methoden für den Ingenieur und den Physiker zusammenzustellen und zu erläutern. Dementsprechend werden im ersten Teil des Buches Vektoren, Determinanten, Matrizen, komplexe Rechnung, Funktionentheorie, Fouriersche Reihen und Integrale, Laplace-Transformation, statistische Grundbegriffe, lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung, spezielle Funktionen (Zylinder-, Kugelfunktionen usw.) und Verfahren zur nähernten Lösung von Randwertaufgaben kurz und mit besonderer Betonung des für die H.-F.-Technik Wichtigen besprochen. Der zweite Teil enthält dann Anwendungen an speziellen technisch wichtigen Problemen. Nach den Maxwell'schen Gleichungen werden dann Probleme der Hohlraumresonatoren und der Wellenleiter behandelt, wobei auch Diskontinuitäten und Verzögerungsleitungen besprochen werden. Es folgen dann Strahlungsfelder und ein letztes Kapitel über Elektronenströmungen, zuerst in statischen Feldern und dann Raumladungswellen.

Das Buch füllt zweifellos eine Lücke in der gegenwärtigen deutschen Literatur aus und ist für den gedachten Zweck sehr gut geeignet. Es setzt nur geringe Vorkenntnisse bei dem Leser voraus und es wird eigentlich auf alle Fragen, die diesem Gebiet auftreten, kurz und klar eingegangen. Es zeigt sich hier sehr angenehm, daß der Verf. durch eigene Entwicklungsarbeiten mit den Problemen dieses Gebietes vertraut ist. Es dürfte deshalb auch zur Einführung für Studenten der H.-F.-Technik der höheren Semester sehr geeignet sein.

Im Verlauf und am Ende jedes Kapitels ist auf weitere Spezialliteratur hingewiesen und am Ende des Buches befindet sich ein ausführliches Literaturverzeichnis. Für spätere Auflagen wäre vielleicht noch eine sorgfältigere Ordnung der Literatur nach historischen Gesichtspunkten möglich. Dies ist z. B. dem Referenten aufgefallen, daß für Elektronenströmungen im Vakuum die in Deutschland ersten und sehr beachteten Arbeiten von J. MÜLLER, Z. Hochfrequenz-techn. 41, 158 (1933) und 46, 145 (1953) nicht erwähnt sind.

W. O. SCHUMANN